

Entwicklung helikal-chiraler Alignment-Medien zur enantiodifferenzierenden RDC-basierten Strukturanalyse



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

Dissertation


von Kai Christoph Wolf, M.Sc.

Erstgutachter: Prof. Dr. Michael Reggelin
Zweitgutachterin: Prof. Dr. Christina Thiele

Darmstadt 2018

Kai Christoph Wolf, M.Sc.:
Entwicklung helikal-chiraler Alignment-Medien zur enantiodifferenzierenden RDC-basierten
Strukturanalyse
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018
urn:nbn:de:tuda-tuprints-75340
Tag der mündlichen Prüfung: 04.06.2018

Veröffentlichung unter CC-BY-NC-ND 4.0 International
<http://creativecommons.org/licences>



Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Reggelin im Fachbereich Chemie am Clemens Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Darmstadt seit Oktober 2013 durchgeführt.



„Der Punkt ist nicht der, wie hart einer zuschlagen kann. Es zählt bloß, wie viele Schläge er einstecken kann und ob er trotzdem weitermacht. Wieviel man einstecken kann und trotzdem weitermacht. Nur so gewinnt man!“

ROCKY BALBOA



Danksagung

Ich danke Herrn *Prof. Dr. Michael Reggelin* für die Vergabe dieses spannenden, interdisziplinären Themas und die Betreuung meiner Doktorarbeit über die letzten Jahre. Das freie Forschen und Arbeiten in deiner Arbeitsgruppe habe ich stets als Privileg empfunden. Danke Michael!

Den Korrekturlesern dieser Arbeit danke ich für die Mühen die sie mit diesem Manuskript hatten. Danke *Jhil, Svenja, Nolli* und *Alexis*!

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des *Arbeitskreis Reggelin* danke ich für die unzähligen Stunden im Labor, in der Kaffeeküche und auf dem Fluchtbalkon. Das Klima in der Gruppe empfand ich immer als positiv und überaus kollegial. Während meiner gesamten Zeit an der Universität bin ich immer gerne in den 5. Stock gekommen. Danke hierfür!

Ebenfalls danken möchte ich in diesem Zusammenhang Herrn *Dr. Stefan Immel*, dessen Tür stets offen stand – ganz egal ob in der Doktorarbeit oder im Studium nach der OC2-Übung. Danke *Lemmi*!

Mein Dank gilt ebenfalls *Dr. Reinhard Meusinger*, der mir das Vertrauen geschenkt hat Regie und Schnitt in zwei Weivo-Filmen zu übernehmen. Danke *Meusi*, ich weiß, das ist dir nicht leicht gefallen!

Wenn man mehr Zeit in einem Raum zusammen verbringt als so manches Ehepaar, dann muss die Chemie stimmen. Danke an *Alexis, Mah, Nolli* und *Svenja* für die freundschaftliche Atmosphäre im Labor 554!

Viel wichtiger als die Erkenntnisse die ich im Studium sammeln konnte, sind mir die Freundschaften die ich schloss. Einen großen Dank an *Astrid, Maggie, Nadine, Alexis, Jupp, Tobi* und *Velten* für all die schönen und schweren Stunden durch die ihr mich begleitet habt!

Den Dank an meine Eltern *Dr. Sabine Wolf* und *Helmut Wolf* vermag ich kaum in Worte zu fassen, hier nur so viel:

Mama, danke für die Begeisterung für das Studienfach Chemie, die du mir nie auferlegt aber immer gefördert hast.

Papa, danke für dein unkonventionelles Problemlösungsvermögen, nur damit konnte ich große Teile dieser Arbeit vollbringen.

Euch beiden Danke für die bedingungslose Unterstützung und Liebe in den letzten 30 Jahren.

Mein allergrößter Dank gilt meiner Frau *Sarah*. Für deine Unterstützung, dein Verständnis, deinen Rückhalt und deine Liebe danke ich dir von ganzem Herzen. Ich hätte diese Arbeit wie sie nun hier vor mir liegt niemals ohne dich bewältigen können. Danke!

Vor allem aber Danke für das größte Geschenk das du mir machen konntest, unseren Sohn *Henri*. Ihn im Arm zu halten ließ mich all die Probleme des Tages vergessen machen.



Inhaltsverzeichnis

DANKSAGUNG

INHALTSVERZEICHNIS

ABBILDUNGSVERZEICHNIS V

VERZEICHNIS DER SCHEMATA XV

TABELLENVERZEICHNIS XVI

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS XIX

1 EINLEITUNG 1

2 STAND DER FORSCHUNG 5

2.1 Anisotrope NMR-Parameter 5

2.1.1 Quadrupolare Kopplung 5

2.1.2 Dipolare Kopplung 7

2.1.3 Chemische Verschiebungsanisotropie CSA 9

2.2 NMR-Experimente zur Bestimmung anisotroper Parameter 10

2.2.1 ^2H -Image 10

2.2.2 Bestimmung der dipolaren Kopplung $^1D_{\text{CH}}$ 11

2.2.2.1 HSQC-CLIP 13

2.2.2.2 HSQC-CLIP-Slice 14

2.3 Alignment-Tensor und SVD-Analyse 16

2.3.1 Das Prinzip des Alignment-Tensors 16

2.3.2 Softwarebasierte Auswertung 18

2.4 Enantiodifferenzierende Alignment-Medien 22

2.4.1 Flüssigkristalline Alignment-Medien 22

2.4.1.1 Helikal-chirale Homopolypeptide 24

2.4.1.2 Helikal-chirale Polymere auf Basis synthetischer Polymere im AK REGGELIN 27

2.4.1.3 Supramolekulare helikal-chirale Alignment-Medien 34

2.4.2	Polymergele	35
2.4.2.1	Enantiodifferenzierende SAG-Medien	36
2.4.2.2	Versuche zur Herstellung helikal-chiraler SAG-Medien im AK REGGELIN	39
3	AUFGABENSTELLUNG	43
4	ERGEBNISSE	45
4.1	Gemischte lyotrop flüssigkristalline Phasen auf Poly(phenylacetylen)-Basis	45
4.1.1	Monomersynthesen	46
4.1.1.1	Synthese der Monomere auf Basis proteinogener Aminosäuren	46
4.1.1.2	Modifikation des Serin-Monomers zum metSerphenol 22	49
4.1.2	Polymerisationen und Polymercharakterisierung	50
4.1.2.1	Polymerisation und Charakterisierung des L-Alanin-Monomers 11	50
4.1.2.2	Polymerisation und Charakterisierung des L-Serin-Monomers 20	53
4.1.2.3	Polymerisation und Charakterisierung des L-metSerphenol-Monomers	54
4.1.3	NMR-Teil A: mLLC (mixed lyotropic liquid crystal)	58
4.1.3.1	mLLC: PPA-L-AlaDec und PPA-L-ValDec	61
4.1.3.2	mLLC: PPA-L-ValDec und PPA-L-SerDec	71
4.1.3.3	mLLC: PPA-L-ValDec und PPA-L-metSerphenolDec	75
4.1.3.4	mLLC: PPA-L-ValDec und PPA-L-GluBn ₂	81
4.1.3.5	mLLC: PPA-L-metSerphenolDec und PPA-L-GluBn ₂	89
4.2	Quervernetzte, helikal-chirale Alignment-Medien	97
4.2.1	Quervernetzung hydroxyfunktionalisierter Poly(phenylacetylene) mit Bisisocyanat	98
4.2.1.1	Monomersynthese	99
4.2.1.2	Polymerisation und Charakterisierung des hydroxyfunktionalisierten Phenylacetylen 48	100
4.2.1.3	Versuche zur Herstellung zylindrischer Polymergele	102
4.2.2	Quervernetzung von Poly(phenylacetylenen) mittels freiem Photoquervernetzer	106
4.2.2.1	Synthese des Bisbenzophenons	106
4.2.2.2	Versuche zur Quervernetzung mittels UV-Bestrahlung	107
4.2.3	Quervernetzung von oxetanfunktionalisierten Poly(phenylacetylenen) unter Verwendung UV-labiler Photosäuren	110
4.2.3.1	Monomersynthese	110
4.2.3.2	Polymerisation und Charakterisierung des oxetanfunktionalisierten Phenylacetylens	112
4.2.3.3	Versuche zur Quervernetzung	114
4.2.4	Quervernetzung styrolfunktionalisierter Poly(phenylacetylene)	117
4.2.4.1	Monomersynthese	117
4.2.4.2	Polymerisation und Charakterisierung des styrolfunktionalisierten Phenylacetylens	120
4.2.4.3	Etablierung eines Protokolls zur Herstellung zylindrischer Polymergele auf Basis von styrolfunktionalisierten Poly(phenylacetylenen)	122
4.2.4.4	Durchmesseroptimierung von SAG-Medien durch Quervernetzung in THF mit Styrol als Additiv	128
4.2.5	NMR-Teil B: Helikal-chirale SAG-Medien	132
4.2.5.1	Lösungsmittelleffekte	132
4.2.5.2	Untersuchung des Parametereinflusses auf die RDC-Analyse	135
4.2.5.3	Optimierte SAG-Medien	144
4.2.5.4	Analytcompatibilität der PPA-SAG-Medien	150
4.2.5.5	Einordnung der erhaltenen Ergebnisse in den Stand der Forschung	154

5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	157
5.1	Zusammenfassung	157
5.1.1	Lyotrop-flüssigkristalline Mischkristalle: mLLCs	158
5.1.2	Helikal-chirale SAG-Medien	163
5.2	Ausblick	168
5.2.1	Kombination weiterer PPAs zu mLLCs	168
5.2.2	Ausweitung auf andere Polymerklassen	169
5.2.3	Etablierung einer alternativen Quervernetzungsmethode zur Steigerung der Enantiodifferenzierung	170
5.2.4	Theoretische Arbeiten und Software-Entwicklung	172
6	EXPERIMENTELLER TEIL	173
6.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	173
6.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	178
6.2.1	Synthese von Aminosäurealkylester-Ammoniumtosylaten (AAV 1)	178
6.2.2	Kupplung von 4-Ethynylbenzoesäure mit Aminosäureester-Ammoniumtosylaten (AAV 2)	178
6.2.3	Polymerisation von Acetylen-Monomeren mit $[Rh(nbd)Cl]_2/Et_3N$ (AAV 3)	179
6.2.4	Polymerisation von Acetylen-Monomeren mit TPV-Rh (AAV 4)	179
6.3	Monomersynthese	181
6.3.1	4-Brombenzoesäuremethylester 35	181
6.3.2	4-Ethynylbenzoesäure 37	182
6.3.3	4-Ethynylbenzoyloxysuccinimid 42	183
6.3.4	<i>N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-OH 50	184
6.3.5	L-Valindecylester Ammoniumtosylat 39	185
6.3.6	L-Alanindecylester Ammoniumtosylat 38	186
6.3.7	L-Serindecylester Ammoniumtosylat 40	187
6.3.8	3-((4-Vinylbenzyl)oxy)propan-1-ol 61	188
6.3.9	3-((4-Vinylbenzyl)oxy)-1-iodopropan 62	189
6.3.10	<i>N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valindecylester 12	190
6.3.11	<i>N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-L-Alanindecylester 11	191
6.3.12	<i>N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-L-Serindecylester 20	192
6.3.13	<i>N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)- <i>O</i> -4'-(methoxy)benzoyl-L-Serindecylester 22	193
6.3.14	<i>N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-(10-hydroxy)-decylester 48	195
6.3.15	<i>N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexylester 56	197
6.3.16	<i>N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-3-(4-vinylbenzyloxy)-propylester 28	198
6.3.17	1,6-Bisbenzophenoxihexanol 52	200
6.4	Synthese der Polymere	202
6.4.1	<i>Poly-N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-L-Alanindecylester <i>poly</i> -11	202
6.4.2	<i>Poly-N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-L-Serindecylester <i>poly</i> -20	203
6.4.3	<i>Poly-N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)- <i>O</i> -4'-(methoxy)benzoyl-L-Serindecylester <i>poly</i> -22	204
6.4.4	<i>Poly-N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-decylester- <i>co-N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-(10-Hydroxy)-decylester <i>poly</i> -12- <i>co</i> -48	207

6.4.5	<i>Poly</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valindecylester- <i>co</i> - <i>N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-6-((3-(hydroxymethyl)oxetan-3-yl)methoxy)hexylester	210
6.4.6	<i>Poly</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valindecylester- <i>co</i> - <i>N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-3-(4-vinylbenzyloxy)-propylester	212
6.5	Herstellung von Polymergelen auf PPA-Basis	223
6.5.1	Versuche zur Quervernetzung von <i>poly</i> -12- <i>co</i> -48 mit 2,6-Toluoldiisocyanat 47	223
6.5.2	Herstellung von quervernetzten, styrolfunktionalisierten PPA-Gelen	225
6.6	NMR-Messungen	230
6.6.1	NMR-Untersuchungen flüssigkristalliner Phasen	230
6.6.2	NMR-Untersuchungen der quervernetzten Poly(phenylacetylene)	233
7	ANHANG	237
7.1	Analytik sonstiger Polymere	237
7.2	NMR-Messungen der Analyten und ermittelte RDCs	239
7.2.1	IPC 8	239
7.2.2	α -Pinen 46	247
7.2.3	Campher 63	252
7.3	Stukturkoordinaten	253
7.3.1	(-)-IPC (-)-8	253
7.3.2	(-)- α -Pinen ent-58	254
7.3.3	(-)-Campher	255
8	LITERATURVERZEICHNIS	256

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1 PASTEURS Zeichnung der spiegelbildlichen Weinsäurekristalle. ^[1]	1
Abbildung 1.2 Aus der Publikation BIJVOETS entnommene Darstellung der natürlichen D-Weinsäure. (a) aus XRAY-Daten bestimmt (b) in normierter Konfiguration (c) als Fischer-Projektion. ^[11]	2
Abbildung 1.3 Prinzip des <i>Coulomb Explosion Imaging</i> (CEI): Nach Ionisierung, Beschleunigung und Massenseparation wird das chirale Molekül durch eine ultradünne Folie geleitet. Hierbei werden die Bindungselektronen entfernt, die nunmehr atomaren Molekülfragmente stoßen sich aufgrund der gleichsinnigen Ladung ab. Durch orts- und zeitaufgelöste Detektion der Atomionen kann die dreidimensionale Struktur rekonstruiert werden. Abbildung entnommen aus Literatur. ^[16]	3
Abbildung 2.1 Kugelsymmetrische Ladungsverteilung für Kerne mit $I = \frac{1}{2}$ und ellipsoide Ladungsverteilung für Kerne mit $I > \frac{1}{2}$	6
Abbildung 2.2 Links: Energieniveauaufspaltung von Quadrupolkernen mit $I = 1$ im Magnetfeld B_0 . In isotroper Lösung mitteln sich die Wechselwirkungen zwischen Quadrupolmoment Q und EFG zu Null. In anisotroper Umgebung wird die Äquidistanz der Energieniveaus aufgehoben. Rechts: Resultierende Aufspaltung im ^2H -Spektrum zum Dublett anstelle eines Singulets. Schematische Darstellung, für physikalische Details siehe Literatur. ^[56, 57]	6
Abbildung 2.3 a: Dipolare Kopplung zweier Spins I und S im Abstand r_{IS} mit paralleler bzw. antiparalleler Orientierung zum Magnetfeld B_0 . b: Aufspaltung des Resonanzsignals eines der beiden Spins zum Dublett.	7
Abbildung 2.4 Schematische Aufspaltung eines ^{13}C -entkoppelten ^1H Resonanzsignals (grau) in isotroper Lösung (orange) und schwach orientierter Umgebung (blau) mit der Gesamtkopplung $^1T_{CH}$ (für $^1D_{CH} > 0$).	8
Abbildung 2.5 Prinzip des ^2H -Imaging-Experiments. a) Durch phasenkodierte Messung werden diskrete Spektren entlang der z -Achse gemessen und in einem pseudo-2D-Experiment dargestellt. b) das resultierende Spektrum über das gesamte Probenvolumen kann als Superposition der einzelnen ortsabhängigen ^2H -Spektren aufgefasst werden. c) Verbreitertes ^2H -Spektrum in Folge von Magnetfeldinhomogenitäten d) Verbreitertes ^2H -Spektrum in Folge von ungleichem Alignment. Abbildung modifiziert nach Literatur. ^[58]	11
Abbildung 2.6 Schematische Darstellung von HSQC-Spektren. a: entkoppeltes HSQC-Spektrum b: ω_1 -gekoppeltes HSQC-Spektrum c: ω_2 -gekoppeltes HSQC-Spektrum. Abbildung reproduziert nach Literatur. ^[46]	12
Abbildung 2.7 Vergleich von t_2 gekoppelten HSQC Spektren einer Strychnin-Probe in CDCl_3 : a) ohne Antiphasen-Unterdrückung mit $\Delta = 1/(2 \cdot 150 \text{ Hz})$; b) ohne Antiphasen- Unterdrückung mit $\Delta = 1/(2 \cdot 100 \text{ Hz})$; c) mit Antiphasen- Unterdrückung mit $\Delta = 1/(2 \cdot 100 \text{ Hz})$ durch 90° Kohlenstoffpuls. Abbildung modifiziert nach Literatur. ^[60]	13
Abbildung 2.8 3D-CLIP-HSQC Experiment in einem Biphasen-System aus Menthol/ CDCl_3 (unten) und Sucrose/ D_2O (oben). Die farblich markierten Ebenen markieren mögliche Konturplots zweidimensionaler CLIP-HSQC-Spektren. ^[71]	14
Abbildung 2.9 Ortsselektive CLIP-HSQC-Spektren in einem Biphasen-LLC-System. A: Schematische Darstellung der zweiphasigen LLC B: ^2H -Image der zweiphasigen Probe, C: Probenbereiche in denen die orts aufgelösten HSQC-CLIP-Spektren detektiert wurden, D: isotrope HSQC-CLIP-Spektrum aus der unteren Phase, E: anisotropes HSQC-CLIP-Spektrum der oberen Phase. ^[71]	15

Abbildung 2.10 Der Wahr-scheinlichkeitstensor P ermöglicht die dreidimensionale Darstellung von Analytorientierungen. Oben: in isotroper Lösung ($P_x = P_y = P_z = \frac{1}{3}$) kann er als Kugel illustriert werden. Unten: im Falle einer bevorzugten Orientierung ($P_x = P_y < P_z$), wie dies in Alignment-Medien der Fall ist, ist er als Rotationsellipsoid darstellbar.	16
Abbildung 2.11 Die Struktur des Fibrosterolsulfats A 1 konnte unter anderem durch eine MCMT-RDC-Analyse aufgeklärt werden. Während die Absolut- und Relativkonfigurationen aller übrigen Zentren bereits durch vorangegangene Arbeiten bekannt war, ^[77] konnten die drei unbekannten Absolutkonfigurationen (orange markiert) am die steroiden Einheiten verknüpfenden Molekülfragment durch einen MCMT-Ansatz bestimmt werden. ^[76]	18
Abbildung 2.12 Fließbild zur computergestützten SVD-Analyse. Aus den experimentell bestimmten RDCs und einem geeigneten Strukturmodell wird der Alignment-Tensor berechnet. Dieser kann wiederum genutzt werden um theoretische RDCs zu errechnen. Die Korrelation zwischen theoretischen und experimentellen RDCs gibt Auskunft über die Güte des angenommenen Strukturvorschlags.	19
Abbildung 2.13 Prinzip des <i>weak alignment</i> in flüssigkristallinen Phasen. Links: Im Festkörper sind alle Analytmoleküle in eine Vorzugsrichtung orientiert, $P_x = P_y = 0$; $P_z = 1$. Mitte: Im Flüssigkristall orientieren sich die Analytmoleküle an den Mesogenen und erfahren eine Vorzugsorientierung (rote Pfeile; ellipsoider Wahrscheinlichkeitstensor). Rechts: In isotroper Lösung sind alle Analytorientierungen gleich wahrscheinlich und im zeitlichen Mittel gleich populiert (sphärischer Wahrscheinlichkeitstensor).	22
Abbildung 2.14 PBLG poly-2 (Poly-(γ -benzyl-L-glutamat)), PELG poly-3 (Poly(γ -ethyl-L-glutamat) und PCBLL poly-4 (Poly(ϵ -carbobenzyloxy-L-lysin) bilden in organischen Lösungsmitteln helikal chirale Sekundärstrukturen aus und dienen als enantiodifferenzierende Alignment-Medien. ^[100, 101]	24
Abbildung 2.15 Diastereomorphe Polypeptide PSMBLG poly-5 und PSMBDG poly-ent-5 . ^[114] Thermoresponsive Polypeptide PPLA poly-6 und PPDA poly-ent-6 . ^[115]	25
Abbildung 2.16 Graphische Darstellung der hexagonalen Einheitszellen zur Beschreibung einer flüssigkristallinen Mischphase. Die Polypeptide besitzen keine Positionsfernordnung und sind zufällig verteilt. Abbildung reproduziert nach LESOT. ^[117]	26
Abbildung 2.17 PPEMG poly-7 zeigt in CDCl ₃ eine bessere Enantiodifferenzierung von IPC als PBLG. Die erhaltenen Signale im ω_1 -entkoppelten HSQC-Spektrum sind jedoch relativ breit, eine direkte Konsequenz aus der hohen kritischen Konzentration. ^[121]	27
Abbildung 2.18 Das L-Alaninbasierte Poly(phenylisonitril) PIN-L-Ala poly-9 bildet wasserstoffbrückenbasierte, uniforme Helices. Die Gangrichtung ist hierbei abhängig von den gewählten Polymerisationsbedingungen. ^[129]	28
Abbildung 2.19 Im Arbeitskreis REGGELIN entwickelte helikal-chirale Poly(isonitrile) PIN-Ala poly-9 und PIN-Val poly-10 Die funktionelle Gruppen-Toleranz von flüssigkristallinen Alignment-Medien dieser Polymere reicht – mit Ausnahmen - von Kohlenwasserstoffen bis zu Carbonsäuren. ^[131, 132]	29
Abbildung 2.20 Die auf Alanin basierenden Poly(phenylacetylene) PPA-L-Ala und PPA-D-Ala poly-11/ poly-ent-11 bilden in organischen Lösungsmitteln helikal-chirale Strukturen aus. Sie eignen sich auch für die Herstellung flüssigkristalliner Medien. ^[134, 135]	29
Abbildung 2.21 Im Arbeitskreis REGGELIN sind eine Vielzahl LLC-bildender Poly(phenylacetylene) charakterisiert worden. ^[49-51, 138-141]	30
Abbildung 2.22 GCB-Balkendiagramm der im Rahmen einer Breitbandstudie für PPA-Val poly-12 in der Dissertation von A.KRUPP untersuchten Analyten. Die rot markierten Verbindungen scheinen aufgrund ihres Wasserstoffbrückendonator-Charakters besonders gut differenzierbar zu sein. Abbildung entnommen aus Literatur. ^[49]	31
Abbildung 2.23 HSQC-CLIP-Spektren von (+)-IPC (rot) und (-)-IPC in PPA-L-Abs poly-14 . Die Signalformen der beiden Methylengruppen geben bereits Hinweise auf enantiodiskriminierendes Verhalten. Abbildung entnommen aus Literatur. ^[49]	32
Abbildung 2.24 Die Benzoltricarboxamide (BTA) 23 und 24 (oben) bilden supramolekulare <i>sergeant and soldiers</i> -LLCs (SaS-LLC) in CHCl ₃ und CCl ₄ aus. Die flüssigkristallinen Proben zeigen typische	

Doppelbrechung (unten). Abbildung reproduziert (oben) bzw. entnommen (unten) aus LEYENDECKER <i>et al.</i>	34
Abbildung 2.25 Prinzip des <i>strain induced alignment in a gel</i> (SAG). Links: ein quervernetztes Polymersäbchen wird in eine isotrope Lösung des Analyten (schwarze Pfeile; sphärischer Wahrscheinlichkeitstensor) eingebracht und beginnt gleichmäßig in alle Raumrichtungen zu quellen. Mitte: Die Glaswandung ist erreicht, das Gel beginnt uniaxial zu quellen. Die eindiffundierten Analytmoleküle erfahren im zeitlichen Mittel keine Vorzugsorientierung (sphärischer Wahrscheinlichkeitstensor). Rechts: Anisotrop gequollenes Gel im Gleichgewicht. Die eindiffundierten Analytmoleküle erfahren eine Vorzugsorientierung (orangene Pfeile; ellipsoider Wahrscheinlichkeitstensor).	35
Abbildung 2.26 Vergleich konventioneller Gelatine-Sticks (links) mit kovalent verknüpfter e ⁻ -Gelatine (rechts): trockene Sticks (a,d), nach 3 Tagen in Wasser bei 50°C (b,c) und nach 3 Tagen in DMSO bei 50°C. Während sich die konventionellen Sticks bei hohen Temperaturen in Wasser auflösen und in DMSO nicht quellen, zeigt e ⁻ -Gelatine in beiden Lösungsmitteln gute Quelleigenschaften. ^[170]	37
Abbildung 2.27 Die beiden zur Synthese der chiralen PH*-Gele eingesetzten Monomere 25 und ent-25 . ^[172]	37
Abbildung 2.28 Kovalentes Crosslinking des helikal-chiralen PBLG poly-2 mit TETA 26 als Quervernetzer. Abbildung reproduziert nach Literatur. ^[173]	38
Abbildung 2.29 Synthesekonzepte helikal-chiraler SAG-Medien auf PS-Basis: a) Einbetten des helikal-chiralen Polymers in quervernetzte PS-Matrix b) Kovalentes Einbinden des helikal-chiralen Polymers in PS-Matrix, das Polymer agiert als Makroquervernetzer. Abbildung entnommen aus Literatur. ^[174]	39
Abbildung 2.30 Styrolfunktionalisiertes PPEMG poly-7-co-27	40
Abbildung 2.31 Styrolfunktionalisiertes PPA poly-12-co-28	40
Abbildung 3.1 Zum Zeitpunkt der vorliegenden Dissertation im Arbeitskreis REGGELIN vorliegende, in CDCl ₃ LLC-bildende Poly(phenylacetylene).	43
Abbildung 3.2 Schematische Darstellung eines quervernetzabren Phenylacetylen auf L-Valinbasis.	44
Abbildung 4.1 Die im Arbeitskreis REGGELIN entwickelten Poly(phenylacetylene) die in CDCl ₃ lyotrop-flüssigkristalline Phasen bilden und als Alignment-Medien eingesetzt werden.	45
Abbildung 4.2 GP-Chromatogramme von PPA-L-AlaDec poly-11a und poly-11b in THF. Signal bei t = 24 min entspricht dem internen Standard Toluol.	52
Abbildung 4.3 Temperaturabhängige CD- und UV-Spektren von PPA-L-AlaDec poly-11a und poly-11b in CHCl ₃	52
Abbildung 4.4 Links: GP-Chromatogramm von PPA-L-SerDec poly-20a in 0.1% TBAF-THF, rechts: Temperaturabhängiges CD/UV-Spektrum von PPA-L-SerDec poly-20a in CHCl ₃	54
Abbildung 4.5 GP-Chromatogramme der PPA-L-metSerphenol-Chargen poly-22a-d (THF).	56
Abbildung 4.6 Temperaturabhängige CD- und UV-Spektren von poly-22a-d in CHCl ₃	56
Abbildung 4.7 Temperaturabhängige CD-/UV-Spektren (CHCl ₃) und GP-Chromatogramme (THF) der aus der Dissertation von A. KREITER übernommenen Poly(phenylacetylene) PPA-L-Val poly-12a (AP-418 1:500) und poly-11b (AP-431 1:1000) sowie PPA-L-GluBn ₂ poly-18a (AP-442 1:1000). ^[141]	59
Abbildung 4.8 Strukturformeln der beiden im Mischkristall Ala/Val-mLLC verwendeten Poly(phenylacetylene) PPA-L-ValDec poly-12 und PPA-L-AlaDec poly-11	61
Abbildung 4.9 ² H-Image-NMR-Spektren (76 MHz, 300 K, CDCl ₃) ausgewählter mLLC-Phasen von PPA-L-AlaDec und PPA-L-ValDec. Rot: 17.0% w/w, Ala/Val-mLLC-4 (x _{Val} =0.81, 300 K, 20.4 mg (-)-α-Pinen). Blau: 17.1% w/w, Ala/Val-mLLC-6 (x _{Val} =0.62, 300 K, 20.6 mg (-)-α-Pinen). Grün: 17.0% w/w, Ala/Val-mLLC-9 (x _{Val} =0.30, 300 K, 21.6 mg (-)-α-Pinen). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.	62
Abbildung 4.10 Kritische Konzentration der Ala/Val-mLLCs in Abhängigkeit des Molenbruchs x _{Val}	62
Abbildung 4.11 Molenbruchabhängiger Verlauf der Quadrupolaufspaltung (schwarz) und Gesamtkopplung ¹ T _{CH} (rot) des Lösungsmittelsignals in Ala/Val-mLLCs (500 MHz, CDCl ₃ , 300 K, 16.9% - 17.1% w/w, 20 - 22 mg (-)-α-Pinen.	64

Abbildung 4.12 HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, CDCl ₃ , 300K) einer Ala/Val-mLLC-Phase von (+)-IPC (Ala/Val-mLLC-1, 17.0% w/w, $x_{\text{Val}}=0.91$, 24.4 mg (+)-IPC). Eine Zuordnung der Signale findet sich im Anhang. Polymerrestsignale sind in grau dargestellt. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.	65
Abbildung 4.13 Superposition zweier HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, CDCl ₃ , 300K) in Ala/Val-mLLC-Phase von α -Pinen. Im Kästchen sind die tieffeldverschobenen C3/H3-Signale gezeigt, die chemische Verschiebungsskala sind hierfür irrelevant (rot, Ala/Val-mLLC-18, 17.0% w/w, $x_{\text{Val}} = 0.46$, 20.5 mg (+)- α -Pinen; blau, Ala/Val-mLLC-7, 17.0% w/w, $x_{\text{Val}} = 0.50$). Eine Zuordnung der Signale findet sich im Anhang. Polymerrestsignale sind in grau dargestellt. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.....	65
Abbildung 4.14 Lineare Korrelation experimenteller und per SVD-Analyse zurückgerechneter dipolaren Restkopplungen. Rot: Ala/Val-mLLC-18, 17.0% w/w, $x_{\text{Val}} = 0.46$, 20.5 mg (+)- α -Pinen, blau: Ala/Val-mLLC-7, 17.0% w/w, $x_{\text{Val}} = 0.50$). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.	66
Abbildung 4.15 Dipolare Kopplungen $^1D_{\text{CH}}$ für (+)- α -Pinen aus HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, CDCl ₃ , 300K) in Ala/Val-mLLC-Phasen (Ala/Va-mLLC-13-24). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.	67
Abbildung 4.16 Dipolare Kopplungen $1D_{\text{CH}}$ für (-)- α -Pinen aus HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, CDCl ₃ , 300K) in Ala/Val-mLLC-Phasen (Ala/Va-mLLC-2-12+24). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.	68
Abbildung 4.17 Heterochiraler GCB-Vergleich der α -Pinen-Enantiomere in PPA-Ala/Val-mLLCs.....	69
Abbildung 4.18 Strukturformeln der beiden im Mischkristall Val/Ser-mLLC verwendeten Poly(phenylacetylene) PPA-L-ValDec <i>poly-12</i> und PPA-L-SerDec <i>poly-20</i>	71
Abbildung 4.19 Superposition zweier HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, CDCl ₃ , 300K) in PPA-L-SerDec-LLC-Phasen von IPC. Im Kästchen ist das tieffeldverschobene C3/H3-Signale gezeigt, die chemische Verschiebungsskala ist hierfür irrelevant (rot; Val/Ser-mLLC-26, 16.8% w/w, $x_{\text{Ser}} = 1.0$, $\Delta\nu_{\text{Q}} = 204.5$ Hz, 23.1 mg (+)-IPC; blau; Val/Ser-mLLC-27, 15.9% w/w, $x_{\text{Ser}} = 1.0$, $\Delta\nu_{\text{Q}} = 53.2$ Hz, 20.4 mg (-)-IPC). Unten links ist das tieffeldverschobene C3/H3-Signal gezeigt, für (+)-IPC fehlt dies aufgrund starker Verbreiterung. Eine Zuordnung der Signale findet sich im Anhang. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.....	72
Abbildung 4.20 Links: Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-IPC in PPA-SerDec (500 MHz, CDCl ₃ , 300 K, Val/Ser-mLLC-27, $x_{\text{Ser}} = 1.0$, 15.9% w/w, $\Delta\nu_{\text{Q}} = 53.2$ Hz, 20.4 mg (-)-IPC). Rechts: Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $^1D_{\text{CH}}$ mit den zurückgerechneten Werten. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.....	73
Abbildung 4.21 Links: Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-IPC in PPASerVal-mLLCs (500 MHz, CDCl ₃ , 300 K) blauer Kreis: Val/Ser-mLLC-28, $x_{\text{Ser}} = 0.9$, 16.0 % w/w, $\Delta\nu_{\text{Q}} = 38.3$ Hz, 20.3 mg (-)-IPC); hellblaues Dreieck: Val/Ser-mLLC-29, $x_{\text{Ser}} = 0.2$, 16.0 % w/w, $\Delta\nu_{\text{Q}} = 53.8$ Hz, 21.9 mg (-)-IPC), dunkelblaues Dreieck: Val/Ser-mLLC-30, $x_{\text{Ser}} = 0.1$, 15.9 % w/w, $\Delta\nu_{\text{Q}} = 65.8$ Hz, 21.3 mg (-)-IPC). Rechts: Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $1D_{\text{CH}}$ mit den zurückgerechneten Werten, Farbcodierung wie links. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.	74
Abbildung 4.22 Strukturformeln der beiden im Mischkristall Val/Ser-mLLC verwendeten Poly(phenylacetylene) PPA-L-ValDec <i>poly-12</i> und PPA-L-metSerphenolDec <i>poly-22</i>	75
Abbildung 4.23 ^2H -Image (76 MHz, CDCl ₃ , 300 K) einer Val/mSp-mLLC (Val/mSp-mLLC-31, 16.0 % w/w). Das isotrope DMSO-Signal des internen Standards ist grau eingefärbt. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.	76
Abbildung 4.24 oben: ^{13}C -Image-NMR (125 MHz, CDCl ₃ , 300 K) einer Val/mSp-mLLC-Probe (Val/mSp-31, 16.0% w/w). Je weiter die Signale im Hochfeld liegen, desto besser sind sie aufgrund der längeren T_2 -Relaxationszeiten aufgelöst. In den Kästen sind Vergrößerungen der jeweiligen Signale gezeigt; unten: repräsentative 1D-Spur der jeweiligen Phasen, gezeigt ist das Signal der terminalen Methylgruppe der Decylester. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.	78

Abbildung 4.25 Ausschnitte des orts aufgelösten HSQC-CLIP-Spektrums (500 MHz, CDCl ₃ , 300K) der unteren Phase einer Val/mSp-mLLC. Im Kästchen ist der erwartete Bereich des tieffeldverschobenen C3/H3-Signale gezeigt, die chemische Verschiebungsskala ist hierfür irrelevant (Val/mSp- 32 , 18.0% w/w, $\Delta\nu_Q = -/979$ Hz, 28.0 mg (+)-IPC). Aufgrund starker Orientierung und daraus resultierender Signalverbreiterung sind nicht alle Signale aufgelöst. Die fehlenden Signale sind durch die Ovale an den zu erwartenden Stellen markiert. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.....	79
Abbildung 4.26 Ausschnitt aus einem ² H-NMR (76 MHz, CDCl ₃ , 250 K) einer Val/mSp-mLLC (Val/mSp- 32 , 18.0% w/w, $\Delta\nu_Q = 273$ Hz/> spectral width, 28.0 mg (+)-IPC). Das Signal bei $\delta = -3.1$ ppm ist der nicht vollständig abgebildeten Quadrupolaufspaltung der unteren Teilphase zuzuordnen. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.....	80
Abbildung 4.27 Strukturformeln der beiden im Mischkristall ValDec/GluBn ₂ -mLLC verwendeten Poly(phenylacetylene) PPA-L-ValDec poly-12 und PPA-L-GluBn ₂ poly-18	81
Abbildung 4.28 Links: ² H-Image einer ValDec/GluBn ₂ -mLLC in CDCl ₃ (76 MHz, 300 K, ValDec/GluBn ₂ -mLLC- 33 , 16.0% w/w, 25.6 mg (-)-IPC). Rechts: ² H-Image derselben Probe bei 250 K. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.....	82
Abbildung 4.29 Superposition der orts aufgelösten HSQC-CLIP-Slice-Spektren (500 MHz) von IPC. In den jeweiligen Kästchen sind die tieffeldverschobenen C3/H3-Signale gezeigt, die chemische Verschiebungsskala sind hierfür irrelevant (rot: ValDec/GluBn ₂ -mLLC- 34 , 16.0% w/w, 28.4 mg (+)-IPC, $\Delta\nu_{Q, \text{oben}} = 240$ Hz, $\Delta\nu_{Q, \text{unten}} = 365$ Hz), blau: ValDec/GluBn ₂ -mLLC- 18 , 16.0% w/w, 25.6 mg (-)-IPC, $\Delta\nu_{Q, \text{oben}} = 272$ Hz, $\Delta\nu_{Q, \text{unten}} = 332$ Hz). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.	83
Abbildung 4.30 RDC-Balkendiagramm von IPC in PPA-ValDec/GluBn ₂ -mLLCs (rot: ValDec/GluBn ₂ -mLLC- 34 , 16.0% w/w, 28.4 mg (+)-IPC), blau: ValDec/GluBn ₂ -mLLC- 33 , 16.0% w/w, 25.6 mg (-)-IPC). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.....	84
Abbildung 4.31 ¹³ C-Image einer ValDec/GluBn ₂ -mLLC in CDCl ₃ (125 MHz, 300K, ValDec/GluBn ₂ -mLLC- 35). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.....	87
Abbildung 4.32 Strukturformeln der beiden im Mischkristall Ala/Val-mLLC verwendeten Poly(phenylacetylene) PPA-L-metSerphenolDec poly-22 und PPA-L-GluBn ₂ poly-18	89
Abbildung 4.33 ² H-Image einer PPA-mSp/GluBn ₂ -mLLC in CDCl ₃ (76 MHz, 300K, mSpDec/GluBn ₂ -mLLC- 36 , 11.9 %w/w, 23.4 mg (-)-IPC). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.	90
Abbildung 4.34 Superposition der orts aufgelösten HSQC-CLIP-Slice-Spektren (500 MHz, 300 K) von IPC. In den jeweiligen Kästchen sind die tieffeldverschobenen C3/H3-Signale gezeigt, die chemische Verschiebungsskala sind hierfür irrelevant (rot: mSpDec/GluBn ₂ -mLLC- 37 , 12.0% w/w, 22.5 mg (+)-IPC, $\Delta\nu_{Q, \text{oben}} = 342$ Hz, $\Delta\nu_{Q, \text{unten}} = 209$ Hz), blau: mSpDec/GluBn ₂ -mLLC- 36 , 12.0% w/w, 23.4 mg (-)-IPC, $\Delta\nu_{Q, \text{oben}} = 371$ Hz, $\Delta\nu_{Q, \text{unten}} = 227$ Hz). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.....	90
Abbildung 4.35 RDC-Balkendiagramm von IPC in PPA-mSp/GluBn ₂ -mLLCs (rot: mSpDec/GluBn ₂ -mLLC- 37 , 12.0% w/w, 22.5 mg (+)-IPC), blau: mSpDec/GluBn ₂ -mLLC- 36 , 12.0% w/w, 23.4 mg (-)-IPC). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.....	91
Abbildung 4.36 ² H-Image (76 MHz, links: 300 K, rechts: 320 K) einer mSpDec/GluBn ₂ -mLLC (mSpDec/GluBn ₂ -mLLC- 38 , 9.8% w/w) bei verschiedenen Temperaturen. Der Zustand der oberen Teilphase kann durch leichte Temperaturänderung geschaltet werden. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.....	94
Abbildung 4.37 ² H-Image (76 MHz, links: 300 K, 270 K) einer mSpDec/GluBn ₂ -mLLC (mSpDec/GluBn ₂ -mLLC- 39 , 9.8% w/w, 24.6 mg (+)-IPC) bei verschiedenen Temperaturen. Die Konzentration entspricht, bei Nichtberücksichtigung des gelösten Analyten, 9.8% w/w. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.....	95
Abbildung 4.38 Mögliche Arten polymeranaloger Umsetzungen zur Quervernetzung von Poly(phenylacetylenen).	97

Abbildung 4.39 Links: Ausgewähltes, temperaturabhängiges CD/UV-Spektrum des Copolymers <i>poly-12-co-48a</i> . Rechts: GP-Chromatogramme der hergestellten Copolymere <i>poly-12-co-48a-f</i> .	102
Abbildung 4.40 Auswahl erfolgreich vernetzter, jedoch aufgrund von Inhomogenitäten deformierter Polymergele auf Grundlage des hydroxyfunktionalisierten <i>poly-12-co-48</i> .	105
Abbildung 4.41 Schematische Darstellung einer PPA-Filmvernetzung mittels UV-Bestrahlung auf einem Glassubstrat.	107
Abbildung 4.42 UV-Spektren eines PPA-L-ValDec-Films nach UV-induzierter Quervernetzung mittels Bisbenzophenon 52 (schwarz) und nach Spülvorgang mit THF zum Entfernen nicht-vernetzter Polymerketten (rot).	108
Abbildung 4.43 UV-Spektren eines PIN-L-ValDec-Films nach UV-induzierter Quervernetzung mittels Bisbenzophenon 52 (schwarz) und nach Spülvorgang mit THF zum Entfernen nicht-vernetzter Polymerketten (rot).	109
Abbildung 4.44 GP-Chromatogramme PPA-L-ValDec-co-L-ValOxetan <i>poly-12-co-56</i> und PPA-L-ValOxetan <i>poly-56</i> .	113
Abbildung 4.45 Temperaturabhängige CD/UV-Spektren PPA-L-ValDec-co-L-ValOxetan <i>poly-12-co-56</i> und PPA-L-ValOxetan <i>poly-56</i> .	113
Abbildung 4.46 Zur UV-induzierten Quervernetzung von oxetanfunktionalisierten Poly(phenylacetylenen) eingesetzte Photosäure [(4-Octyloxy)phenyl]phenyliodonium-Hexafluoroantimonat 58 .	114
Abbildung 4.47 UV-Spektren der oxetanfunktionalisierten PPAs <i>poly-12-co56</i> (m/n 9:1) und <i>poly-56</i> nach Quervernetzung mit der Photosäure 58 (schwarz) und nach einem Spülvorgang mit THF zum Entfernen unvernetzter Polymerketten (rot).	115
Abbildung 4.48 Exemplarischer Vergleich der CD-Spektren und GP-Chromatogramme zweier Copolymere <i>poly-12-co-28</i> . Oben: Rh/Et ₃ N-Katalyse; unten: Rh/TPV-Katalyse.	121
Abbildung 4.49 Links: CD-Spektren von <i>poly-12</i> in Abhängigkeit der Dauer einer Behandlung bei 60°C in THF. Rechts: Auftragung der normierten Maximalwerte für den Cotton-Effekt bei $\lambda = 365$ nm.	124
Abbildung 4.50 Abhängigkeit des Geldurchmessers von vier untersuchten Parametern. a: Anteil des quervernetzbaaren Monomers im Copolymer. b: Styrolanteil im Lösungsmittelgemisch mit THF. c: Gewichtskonzentration des PPAs in der Reaktionslösung. d: Konzentration des Radikalstarters AIBN.	130
Abbildung 4.51 ² H-Images (76 MHz, 300K) eines PPA-Styrol-SAG-Mediums (10% Styrolfunktionalisierung, 50% Styrolmatrix, 25% w/w, 3 mg AIBN) in a) CDCl ₃ nach 21 Tagen, b) nach 100 Tagen (grün, SAG-18) und c) THF-d ₈ nach 14 Tagen, d) nach 89 Tagen (orange, SAG-10). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.	132
Abbildung 4.52 Der prochirale Charakter der enantiotopen ² H-Positionen kann als chirale Sonde für Alignment-Gele verwendet werden. In chiraler, anisotroper Umgebung werden die durch Quadrupolaufspaltung gebildeten Dubletts weiter aufgespalten. Abbildung modifiziert nach Literatur. ^[49]	133
Abbildung 4.53 Korrelation experimentell bestimmter RDCs für die Enantiomere des IPCs (rot: (+)-IPC, blau: (-)-IPC) gegen die via SVD-Analyse zurückgerechneten Kopplungen in Abhängigkeit des Lösungsmittels. Rechts oben: rot, SAG-11, THF-d ₈ , $\Delta\nu_Q = 8$ Hz; rechts unten: blau, SAG-10, THF-d ₈ , $\Delta\nu_Q = 10$ Hz; links oben: rot, SAG-19, CDCl ₃ , $\Delta\nu_Q = 29$ Hz; links unten: blau, SAG-18, CDCl ₃ , $\Delta\nu_Q = 36$ Hz. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.	134
Abbildung 4.54 RDC-Balkendiagramm von IPC in PPA-SAG-Medien in Abhängigkeit der quervernetzbaaren Styrolfunktionalitäten im Copolymer (rot: +IPC, blau: -IPC). Gelparameter: 50% Styrolmatrix, 25% w/w, 3 mg AIBN/ g Lösungsmittel, Geldurchmesser ca. 3.1 cm. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.	136
Abbildung 4.55 RDC-Balkendiagramm von IPC in PPA-SAG-Medien in Abhängigkeit des Anteils Styrol im Lösungsmittel (rot: +IPC, blau: -IPC). Gelparameter: 16% Styrolanteil in CoPo, 25% w/w, 3 mg AIBN/ g Lösungsmittel, Geldurchmesser ca. 3.1-3.5 cm. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.	138

Abbildung 4.56 RDC-Balkendiagramm von IPC in PPA-SAG-Medien in Abhängigkeit der Copolymerkonzentration im Lösungsmittel (rot: +IPC, blau: -IPC). Gelparameter: 16% Styrolanteil in CoPo, 75% Styrolmatrix, 3 mg AIBN/ g Lösungsmittel, Geldurchmesser ca. 3.1-3.5 cm. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.	140
Abbildung 4.57 RDC-Balkendiagramm von IPC in PPA-SAG-Medien in Abhängigkeit der AIBN-Konzentration (rot: +IPC, blau: -IPC). Gelparameter 16% Styrolanteil in CoPo, 50% Styrolmatrix, 25% w/w, Geldurchmesser ca. 3.1-3.5 cm. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.	142
Abbildung 4.58 ^2H -Spektrum (500 MHz, 300 K) von THF- d_8 in SAG-47 (12% Styrolfunktionalisierung, 50% Styrol-matrix, 25% w/w, 3 mg AIBN). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.	145
Abbildung 4.59 Superposition der HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, THF- d_8 , 300K) der beiden IPC-Enantiomere in einem PPA-SAG-Medium (rot: SAG-47, $\Delta\nu_Q = 29$ Hz; blau: SAG-46, $\Delta\nu_Q = 28$ Hz). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.	146
Abbildung 4.60 RDC-Balkendiagramm von IPC in PPA-SAG-Medien (500 MHz, 300 K, THF- d_8 ; rot: SAG-47, $\Delta\nu_Q = 29$ Hz; blau: SAG-46, $\Delta\nu_Q = 28$ Hz). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.	147
Abbildung 4.61 In THF- d_8 gequollene PPA-SAG-Medien unterschiedlichen Styrolmatrixgehalts.	150
Abbildung 4.62 Superposition der HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, 300 K) von Campher (rot: (+)-Campher, SAG-51, $\Delta\nu_Q = 27$ Hz; blau: (-)-Campher, SAG-50, $\Delta\nu_Q = 28$ Hz). In grün und orange sind die Restsignale der IPC-Enantiomere eingefärbt. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.	151
Abbildung 4.63 Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $^1D_{\text{CH}}$ mit den zurückgerechneten Werten für (+)-Campher (+)-63 (rot) und (-)-Campher (-)-63 (blau). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.	152
Abbildung 4.64 Superposition der HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, 300 K) von α -Pinen (rot: (+)- α -Pinen, SAG-49, $\Delta\nu_Q = 21$ Hz; blau: (-)- α -Pinen, SAG-48, $\Delta\nu_Q = 20$ Hz). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.	152
Abbildung 4.65 Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $^1D_{\text{CH}}$ mit den zurückgerechneten Werten für (+)- α -Pinen (+)-46 (rot) und (-)- α -Pinen (-)-46 (blau). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.	153
Abbildung 4.66 GCB-Balkendiagramm für die beiden enantiodifferenzierenden SAG-Medien cl-PBLG und das in dieser Arbeit entwickelte PPA-Gel inklusive ihrer nativen Polymere (GCB-Wert für LLC-Phasen). Links: IPC, rechts: Campher.	156
Abbildung 5.1 In der Dissertation untersuchte PPA-mLLC-Systeme.	158
Abbildung 5.2 Im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersuchte mLLCs. Die Systeme sind schematisch dargestellt und nach Mischbarkeit sortiert. Oben: homogene mLLCs, unten: biphasige mLLCs. Farbverläufe in den biphasigen Gemischen deuten eine partielle Mischbarkeit an.	159
Abbildung 5.3 ^2H -Imaging-Experimente der im Rahmen der Dissertation entwickelten biphasigen mLLCs. Links: PPA-ValDec/PPA-metSerphenolDec, Mitte: PPA-ValDec/PPA-GluBn $_2$, rechts: PPA-metSerphenolDec/PPA-GluBn $_2$	160
Abbildung 5.4 GCB-Balkendiagramm für IPC von PPA-ValDec, PPA-GluBn $_2$ und deren Mischkristall ValDec/GluBn $_2$ -mLLC. Die jeweils betrachtete Teilphase ist markiert.	161
Abbildung 5.5 In der Dissertation untersuchte Additionsreaktionen zur Vernetzung von Poly(phenylacetylenen). Links oben: hydroxysubstituierte Seitenketten werden mittels Bisocyanat vernetzt. Links unten: Radikalische, photoinduzierte Vernetzung mittels eines Bisbenzophenons. Rechts: Schematische Darstellung möglicher Vernetzungsmethoden, nicht verfolgte Strategien (vgl. Kapitel 3) sind ausgegraut.	163
Abbildung 5.6 Das statistische, hydroxyfunktionalisierte Co-Poly(phenylacetylen) wurde mittels des Bisocyanat TDI 47 quervernetzt.	164
Abbildung 5.7 Das hergestellte Bisbenzophenon 52 könnte prinzipiell als universeller Quervernetzer dienen, aufgrund zu geringer Löslichkeit und der Inkompatibilität mit Polyisonitrilen wurde dieser Ansatz jedoch verworfen.	164

Abbildung 5.8 In der Dissertation untersuchte Kettenwachstumsreaktionen zur Vernetzung von Poly(phenylacetylenen). Links oben: letztlich erfolgreiche Quervernetzung styrolfunktionalisierter Seitenketten in einer Styrolmatrix. Links unten: Direkte Quervernetzung der styrolfunktionalisierten Seitenketten. Mitte unten: photoinduzierte Vernetzung von oxetanfunktionalisierten Seitenketten.	165
Abbildung 5.9 Die oxetanfunktionalisierten Polymere <i>poly-56</i> und <i>poly-12-co-56</i> wurden erfolgreich im Film quervernetzt. Die Kettenreaktion wurde hierbei durch die Photosäure [(4-Octyloxy)phenyl]phenyliodonium-Hexafluorantimonat 58 initiiert, eine Übertragung auf SAG-Systeme misslang jedoch.	166
Abbildung 5.10 Das statistische Copolymer <i>poly-12-co-28</i> kann über die Styrolseitenkettenfunktionalisierung radikalisch vernetzt werden.	166
Abbildung 5.11 Zum Zeitpunkt der Arbeit im AK REGGELIN vorliegende und als Alignment-Medium geeignete Poly(phenylacetylene).	168
Abbildung 5.12 Denkbare System zur reversiblen Quervernetzung von Poly(phenylacetylenen) bestehend aus einem furfurylfunktionalisierten Copolymer <i>poly-12-co-64</i> und dem Bismaleimid 65	171
Abbildung 5.13 Das hydroxyfunktionalisierte PPA <i>poly-12-co-48</i> könnte mit potentiell unreaktiveren Bisocyanaten IPDI (Isophorondiisocyanat) 66 , HMDI (Hexamethyldiisocyanat) 67 und H ₁₂ MDI (4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan) 68 kontrolliert zu SAG-Medien verarbeitet werden.	171
Abbildung 6.1 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-525 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-525 (THF).	202
Abbildung 6.2 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-SF-15 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-SF-15 (THF).	203
Abbildung 6.3 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-434 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-434 (0.1% TBAB in THF).	204
Abbildung 6.4 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-501 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-501 (THF).	205
Abbildung 6.5 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-506 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-506 (THF).	205
Abbildung 6.6 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-514 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-514 (THF).	206
Abbildung 6.7 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-070 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-070 (THF).	208
Abbildung 6.8 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-163 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-163 (THF).	208
Abbildung 6.9 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-164 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-164 (THF).	208
Abbildung 6.10 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-165 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-165 (THF).	209
Abbildung 6.11 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-190 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-190 (THF).	209
Abbildung 6.12 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-192 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-192 (THF).	209
Abbildung 6.13 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-277 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-277 (THF).	211
Abbildung 6.14 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-278 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-278 (THF).	211
Abbildung 6.15 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-127 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-127 (THF).	214
Abbildung 6.16 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-128 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-128 (THF).	214
Abbildung 6.17 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-129 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-129 (THF).	214

Abbildung 6.18 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-130 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-130 (THF).	215
Abbildung 6.19 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-212 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-212 (THF).	215
Abbildung 6.20 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-213 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-213 (THF).	215
Abbildung 6.21 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-234 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-234 (THF).	216
Abbildung 6.22 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-235 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-235 (THF).	216
Abbildung 6.23 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-236 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-236 (THF).	216
Abbildung 6.24 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-237 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-237 (THF).	217
Abbildung 6.25 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-270 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-270 (THF).	217
Abbildung 6.26 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-271 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-271 (THF).	217
Abbildung 6.27 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-272 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-272 (THF).	218
Abbildung 6.28 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-273 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-273 (THF).	218
Abbildung 6.29 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-332 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-332 (THF).	218
Abbildung 6.30 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-333 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-333 (THF).	219
Abbildung 6.31 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-334 (CHCl ₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-334 (THF).	219
Abbildung 6.32 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-465 (THF). Rechts: GP-Chromatogramm KW-465 (THF).	219
Abbildung 6.33 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-468 (THF). Rechts: GP-Chromatogramm KW-468 (THF).	220
Abbildung 6.34 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-471 (THF). Rechts: GP-Chromatogramm KW-471 (THF).	220
Abbildung 6.35 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-474 (THF). Rechts: GP-Chromatogramm KW-474 (THF).	220
Abbildung 6.36 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-477 (THF). Rechts: GP-Chromatogramm KW-477 (THF).	221
Abbildung 6.37 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-482 (THF). Rechts: GP-Chromatogramm KW-482 (THF).	221
Abbildung 7.1 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum AP-418 (CHCl ₃) <i>poly-12a</i> . Rechts: GP-Chromatogramm AP-418 <i>poly-12a</i> (THF).	237
Abbildung 7.2 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum AP-431 (CHCl ₃) <i>poly-12b</i> . Rechts: GP-Chromatogramm AP-431 <i>poly-12b</i> (THF).	237
Abbildung 7.3 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum AP-442 (CHCl ₃) <i>poly-18</i> . Rechts: GP-Chromatogramm AP-442 <i>poly-18</i> (THF).	238



Verzeichnis der Schemata

Schema 4.1 Retrosynthese der Aminosäure-basierten Phenylacetylene im AK REGGELIN.....	46
Schema 4.2 Säurekatalysierte Veresterung der Benzoesäure 29 mit Methanol zum korrespondierenden Ester 35	47
Schema 4.3 SONOGASHIRA-Reaktion zur Acetylenbenzoesäure 37	47
Schema 4.4 Fischer-Veresterung der Aminosäuren 31 , 32 und 33	48
Schema 4.5 CDI-vermittelte Amidkupplung zu den Monomeren 12 und 11	48
Schema 4.6 Synthese des NHS-Aktivesters 42	49
Schema 4.7 Das Serin-Monomer 20 wird aus dem Aktivester 42 und dem Ammoniumtosylat 40 erhalten.....	49
Schema 4.8 Synthese des modifizierten Serin-Monomers mit Serphenol 22	50
Schema 4.9 Rh-TPV-initiierte Polymerisation zur Herstellung von PPA-L-AlaDec <i>poly-11</i>	51
Schema 4.10 Rh-TPV-initiierte Polymerisation zur Herstellung von PPA-L-SerDec <i>poly-20</i>	53
Schema 4.11 Rh-TPV-initiierte Polymerisation zur Herstellung von PPA-L-metSerphenolDec <i>poly-22</i>	55
Schema 4.12 Additionsreaktion zur Quervernetzung hydroxyfunktionalisierter Poly(phenylacetylene) mittels Toluoldiisocyanat 47 zum quervernetzten accl-47 (<i>cl</i> = crosslinked).....	98
Schema 4.13 Retrosynthese des hydroxyfunktionalisierten Phenylacetyls 48	99
Schema 4.14 Umsetzung des Aktivesters 42 zum <i>N</i> -funktionalisierten Valin 50	100
Schema 4.15 Synthese des hydroxyfunktionalisierten Monomers 48	100
Schema 4.16 Die Rh/Et ₃ N-initiierte Polymerisation des hydroxyfunktionalisierten Phenylacetyls 48 führte im Falle der Homopolymerisation zu einem unlöslichen Gel. Die statistischen Copolymere <i>poly-12-co-48a-f</i> sind dagegen gut löslich.....	101
Schema 4.17 Photoinduzierte Reaktion von Benzophenon 51 mit Methylengruppen.....	106
Schema 4.18 Synthese des Bisbenzophenons 52	107
Schema 4.19 Mechanismus der kationischen, ringöffnenden Polymerisation von Oxetanen.....	110
Schema 4.20 Retrosynthetische Zerlegung des oxetanfunktionalisierten Monomers 56	110
Schema 4.21 Synthese des oxetanfunktionalisierten Phenylacetyls 56	111
Schema 4.22 Rh/Et ₃ N-initiierte Homopolymerisation des oxetanfunktionalisierten Phenylacetyls 56 (oben) und Copolymerisation mit dem Valin-Monomer 12 (unten).....	112
Schema 4.23 Retrosynthese des styrolfunktionalisierten Phenylacetyls 28	118
Schema 4.24 Synthese des monofunktionalisierten Propylethers 61	118
Schema 4.25 APPEL-Reaktion zum Iodid 61	118
Schema 4.26 Synthese des styrolfunktionalisierten Phenylacetyls 28	119
Schema 4.27 Durchgeführte Polymerisationen des styrolfunktionalisierten Copolymers <i>poly-12-co-28</i> nach der klassischen Rh/Et ₃ N-Methode (oben) und dem neu etablierten Rh/TPV-System (unten). Die teilweise geringen Ausbeuten sind auf Verluste während der Aufarbeitung zurückzuführen.....	120

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1 Aus den orts aufgelösten HSQC-CLIP-Spektren der jeweiligen Teilphasen extrahierte dipolare Restkopplungen beider IPC-Enantiomere.....	85
Tabelle 4.2 GCB-Matrix für das Mischphasensystem ValDec/GluBn ₂ . Für die jeweiligen Mischphasen wurde der Tensor aus den fett markierten Teilphasen bestimmt.	86
Tabelle 4.3 Aus den orts aufgelösten HSQC-CLIP-Spektren der jeweiligen Teilphasen extrahierte dipolare Restkopplungen beider IPC-Enantiomere.....	91
Tabelle 4.4 GCB-Matrix für das Mischphasensystem mSpDec/GluBn ₂ . Für die jeweiligen Mischphasen wurde der Tensor aus den fett markierten Teilphasen bestimmt.	92
Tabelle 4.5 Parameter ausgewählter PPA-Gele auf Basis hydroxyfunktionalisierter PPAs. Die Unterteilung mit horizontalen Linien zeigt, welche Versuche parallel unternommen wurden. Eine Auflistung aller relevanten Parameter wie Einwaagen etc. findet sich im Experimententeil in Tabelle 6.14.	103
Tabelle 4.6 Auswahl der unternommenen Versuche zur Herstellung von SAG-Medien auf Basis styrolfunktionalisierter PPAs. Sämtliche Vernetzungen wurden in silylierten, nach Befüllung abgeschmolzenen Glasröhrchen bei einer Vernetzungstemperatur von 60°C und einer Konzentration von 3 mg AIBN pro ml THF unternommen.	125
Tabelle 4.7 Durchmesseroptimierung von SAG-Medien auf Basis styrolfunktionalisierter PPAs mit Styrol als Additiv. Sämtliche Vernetzungen wurden in silylierten, nach Befüllung mit einem Gummistopfen verschlossenen Röhrchen bei einer Vernetzungstemperatur von 60°C und einer Konzentration von 3 mg AIBN pro ml THF durchgeführt.....	129
Tabelle 4.8 Kopplungen (in Hz) der beiden IPC-Enantiomere in PPA-SAG-Medien in Abhängigkeit der quervernetzbaaren Styrolfunktionalitäten (500 MHz, THF-d ₈ , 300 K).....	136
Tabelle 4.9 Kopplungen (in Hz) der beiden IPC-Enantiomere in PPA-SAG-Medien in Abhängigkeit des Anteils Styrol im Lösungsmittel (500 MHz, THF-d ₈ , 300 K).	138
Tabelle 4.10 Kopplungen (in Hz) der beiden IPC-Enantiomere in PPA-SAG-Medien in Abhängigkeit der Copolymerkonzentration im Lösungsmittel (500 MHz, THF-d ₈ , 300 K).....	140
Tabelle 4.11 Kopplungen (in Hz) der beiden IPC-Enantiomere in PPA-SAG-Medien in Abhängigkeit der AIBN-Konzentration (500 MHz, THF-d ₈ , 300 K).....	142
Tabelle 4.12 Untersuchte Polymergele auf Basis styrolfunktionalisierter PPAs.....	144
Tabelle 4.13 Kopplungen (in Hz) der beiden IPC-Enantiomere in PPA-SAG-Medien (25% w/w, 3 mg AIBN /g Lösungsmittel; 500 MHz, THF-d ₈ , 300 K).	146
Tabelle 4.14 GCB-Matrix aller in der Dissertation vorgestellten SAG-Medien. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.	149
Tabelle 6.1 Einwaagen und Ausbeuten der Polymere <i>poly-11</i>	202
Tabelle 6.2 Spezifische Drehwerte von <i>poly-11</i>	203
Tabelle 6.3 Einwaagen und Ausbeuten der Polymere <i>x</i>	203
Tabelle 6.4 Spezifische Drehwerte von <i>poly-</i>	204
Tabelle 6.5 Einwaagen und Ausbeuten der Polymere <i>poly-22</i>	205
Tabelle 6.6 Spezifische Drehwerte von <i>poly-22</i>	206
Tabelle 6.7 Einwaagen und Ausbeuten der Polymere <i>poly-12-co-48</i>	207
Tabelle 6.8 Spezifische Drehwerte von <i>poly-12-co-48</i>	210
Tabelle 6.9 Einwaagen und Ausbeuten der Polymere <i>poly-12-co-56</i>	211
Tabelle 6.10 Spezifische Drehwerte von <i>poly-12-co-56</i>	211

Tabelle 6.11 Einwaagen und Ausbeuten der Polymere <i>poly-12-co-28</i> nach AAV 3.....	212
Tabelle 6.12 Einwaagen und Ausbeuten der Polymere <i>poly-12-co-28</i> nach AAV 4.....	213
Tabelle 6.13 Spezifische Drehwerte von <i>poly-12-co-28</i>	222
Tabelle 6.14 Parameter der Quervernetzungsreaktionen von <i>poly-12-co-48</i>	224
Tabelle 6.15 Parameter der Quervernetzungsreaktionen von <i>poly-12-co-28</i>	226
Tabelle 6.16 Zusammensetzung der flüssigkristallinen NMR-Proben.....	231
Tabelle 6.17 Gesamtübersicht der in der Dissertation für NMR-Messungen verwendeten PPA- Styrolgele.	234
Tabelle 7.1 Nummerierung, Zuordnung der chemischen d, sowie isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen von IPC 8.	239
Tabelle 7.2 Kopplungen für (-)-IPC in Val/Ser-mLLC-27 (300 K, CDCl ₃)	239
Tabelle 7.3 Kopplungen für (-)-IPC in Val/Ser-mLLC-28 (300 K, CDCl ₃)	239
Tabelle 7.4 Kopplungen für (-)-IPC in Val/Ser-mLLC-29 (300 K, CDCl ₃)	239
Tabelle 7.5 Kopplungen für (-)-IPC in Val/Ser-mLLC-30 (300 K, CDCl ₃)	239
Tabelle 7.6 Kopplungen für (-)-IPC in ValDec/ GluBn ₂ -mLLC-36, obere Phase (250 K, CDCl ₃)	240
Tabelle 7.7 Kopplungen für (-)-IPC in ValDec/ GluBn ₂ -mLLC-36, untere Phase (300 K, CDCl ₃)	240
Tabelle 7.8 Kopplungen für (+)-IPC in ValDec/ GluBn ₂ -mLLC-37, obere Phase (250 K, CDCl ₃)	240
Tabelle 7.9 Kopplungen für (+)-IPC in ValDec/ GluBn ₂ -mLLC-37, untere Phase (300 K, CDCl ₃)	240
Tabelle 7.10 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-10, (300 K, THF-d ₈)	240
Tabelle 7.11 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-11, (300 K, THF-d ₈).....	240
Tabelle 7.12 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-12, (300 K, THF-d ₈)	241
Tabelle 7.13 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-13, (300 K, THF-d ₈).....	241
Tabelle 7.14 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-14, (300 K, THF-d ₈)	241
Tabelle 7.15 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-15, (300 K, THF-d ₈).....	241
Tabelle 7.16 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-16, (300 K, THF-d ₈)	241
Tabelle 7.17 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-17, (300 K, THF-d ₈).....	241
Tabelle 7.18 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-18, (300 K, CDCl ₃)	242
Tabelle 7.19 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-19, (300 K, CDCl ₃)	242
Tabelle 7.20 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-20, (300 K, CDCl ₃)	242
Tabelle 7.21 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-21, (300 K, CDCl ₃)	242
Tabelle 7.22 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-22, (300 K, CDCl ₃)	242
Tabelle 7.23 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-23, (300 K, CDCl ₃)	242
Tabelle 7.24 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-24, (300 K, CDCl ₃)	243
Tabelle 7.25 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-25, (300 K, CDCl ₃)	243
Tabelle 7.26 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-26, (300 K, THF-d ₈)	243
Tabelle 7.27 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-27, (300 K, THF-d ₈).....	243
Tabelle 7.28 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-28, (300 K, THF-d ₈)	243
Tabelle 7.29 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-29, (300 K, THF-d ₈).....	243
Tabelle 7.30 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-30, (300 K, THF-d ₈)	244
Tabelle 7.31 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-31, (300 K, THF-d ₈).....	244
Tabelle 7.32 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-32, (300 K, THF-d ₈)	244
Tabelle 7.33 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-33, (300 K, THF-d ₈).....	244
Tabelle 7.34 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-34, (300 K, THF-d ₈)	244
Tabelle 7.35 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-35, (300 K, THF-d ₈).....	244
Tabelle 7.36 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-36, (300 K, THF-d ₈)	245
Tabelle 7.37 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-37, (300 K, THF-d ₈).....	245
Tabelle 7.38 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-38, (300 K, THF-d ₈)	245
Tabelle 7.39 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-39, (300 K, THF-d ₈).....	245
Tabelle 7.40 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-40, (300 K, THF-d ₈)	245
Tabelle 7.41 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-41, (300 K, THF-d ₈).....	245
Tabelle 7.42 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-42, (300 K, THF-d ₈)	246
Tabelle 7.43 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-43, (300 K, THF-d ₈).....	246
Tabelle 7.44 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-44, (300 K, THF-d ₈)	246

Tabelle 7.45 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-45, (300 K, THF-d ₈)	246
Tabelle 7.46 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-46, (300 K, THF-d ₈)	246
Tabelle 7.47 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-47, (300 K, THF-d ₈)	246
Tabelle 7.48 Nummerierung, Zuordnung der chemischen d, sowie isotrope ¹ J _{CH} -Kopplungen von α-Pinen 46.....	247
Tabelle 7.49 Kopplungen für (-)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-2 (300 K, CDCl ₃).....	247
Tabelle 7.50 Kopplungen für (+)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-13 (300 K, CDCl ₃).....	247
Tabelle 7.51 Kopplungen für (-)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-3 (300 K, CDCl ₃).....	247
Tabelle 7.52 Kopplungen für (+)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-14 (300 K, CDCl ₃).....	247
Tabelle 7.53 Kopplungen für (-)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-4 (300 K, CDCl ₃).....	248
Tabelle 7.54 Kopplungen für (+)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-15 (300 K, CDCl ₃).....	248
Tabelle 7.55 Kopplungen für (-)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-5 (300 K, CDCl ₃).....	248
Tabelle 7.56 Kopplungen für (+)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-16 (300 K, CDCl ₃).....	248
Tabelle 7.57 Kopplungen für (-)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-6 (300 K, CDCl ₃).....	248
Tabelle 7.58 Kopplungen für (+)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-17 (300 K, CDCl ₃).....	248
Tabelle 7.59 Kopplungen für (-)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-7 (300 K, CDCl ₃).....	249
Tabelle 7.60 Kopplungen für (+)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-18 (300 K, CDCl ₃).....	249
Tabelle 7.61 Kopplungen für (-)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-8 (300 K, CDCl ₃).....	249
Tabelle 7.62 Kopplungen für (+)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-19 (300 K, CDCl ₃).....	249
Tabelle 7.63 Kopplungen für (-)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-9 (300 K, CDCl ₃).....	249
Tabelle 7.64 Kopplungen für (+)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-20 (300 K, CDCl ₃).....	249
Tabelle 7.65 Kopplungen für (-)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-10 (300 K, CDCl ₃)	250
Tabelle 7.66 Kopplungen für (+)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-21 (300 K, CDCl ₃).....	250
Tabelle 7.67 Kopplungen für (-)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-11 (300 K, CDCl ₃)	250
Tabelle 7.68 Kopplungen für (+)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-22 (300 K, CDCl ₃).....	250
Tabelle 7.69 Kopplungen für (-)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-12 (300 K, CDCl ₃)	250
Tabelle 7.70 Kopplungen für (+)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-23 (300 K, CDCl ₃).....	250
Tabelle 7.71 Kopplungen für (-)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-24 (300 K, CDCl ₃)	251
Tabelle 7.72 Kopplungen für (+)-α-Pinen in Val/Ala-mLLC-25 (300 K, CDCl ₃).....	251
Tabelle 7.73 Kopplungen für (-)-α-Pinen in SAG-48 (300 K, THF-d ₈)	251
Tabelle 7.74 Kopplungen für (+)-α-Pinen in SAG-49 (300 K, THF-d ₈)	251
Tabelle 7.75 Nummerierung, Zuordnung der chemischen d, sowie isotrope ¹ J _{CH} -Kopplungen von α-Pinen 46.....	252
Tabelle 7.76 Kopplungen für (-)-Campher in SAG-50 (300 K, THF-d ₈)	252
Tabelle 7.77 Kopplungen für (+)-Campher in SAG-51 (300 K, THF-d ₈)	252

Abkürzungsverzeichnis

AcOH	Essigsäure
AFM	atomic force microscopy
AIBN	Azodiisobutyronitril
CD	Circulardichroismus
CDI	Carbonyldiimidazol
CEI	coulomb explosion imaging
cl	crosslinked
CLIP/CLAP-HSQC	(clean inphase/clean-antiphase)-heteronuclear single quantum coherence
CSA	chemical shift anisotropy
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
EI-MS	Electron ionization mass spectrometry
ESI-MS	electron spray ionization mass spectrometry
DE	Diethylether
EE	Ethylacetat
GCB	generalized cosine beta
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMW	High Molecular Weight
HOBT	N-Hydroxybenzotriazol
HPLC	high pressure liquid chromatography
HRMS	high resolution mass spectrometry
HSQC	heteronuclear single quantum coherence
IPC	Isopinocampheol
IR	Infrarot
LC	liquid crystalline
LLC	lyotropic liquid crystalline
LMW	low molecular weight
MCMT	multi conformere multi tensor
MCST	multi conformere single tensor
MD	molecular dynamics
mLLC	mixed lyotropic liquid crystalline
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie

MWC	molecular weight cutoff
NHS	N-Hydroxy-Succinimid
NMR	nuclear magnetic resonance
NOE	nuclear Overhauser enhancement
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Petrolether
RDC	residual dipolar coupling
RMSD	root mean square deviation
SAG	strain induced alignment in a gel
SCST	single conformere single tensor
SVD	singular value decomposition
THF	Tetrahydrofuran

1 Einleitung

Die Geschichte der Enantiomerentrennung beginnt mit Lupe und Pinzette. Mit diesen Werkzeugen gelang es PASTEUR die Enantiomere der $\text{Na}(\text{NH}_4)$ -Tartrate voneinander zu trennen (Abbildung 1.1). Diese kristallisieren als Konglomerat von makroskopisch spiegelbildlichen Kristallen und deren wässrige Lösungen drehen die Ebene des polarisierten Lichts in entgegengesetzte Richtungen.^[1] PASTEUR schlussfolgerte hieraus, dass die spiegelbildliche Eigenschaft der Kristallite auf molekularer Ebene manifestiert sein muss. Über deren stereochemischen Aufbau gaben diese Kennwerte aber keinen Aufschluss.

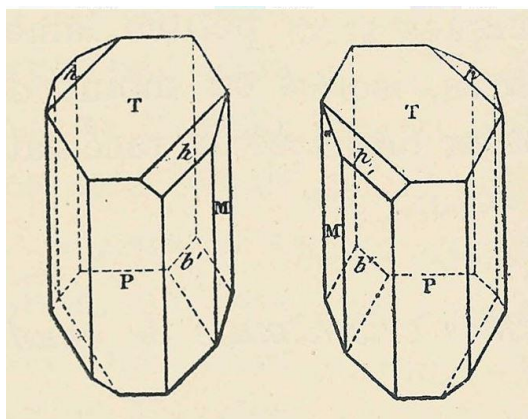


Abbildung 1.1 PASTEURS Zeichnung der spiegelbildlichen Weinsäurekristalle.^[1]

Die Arbeiten von LE BEL^[2] und VAN'T HOFF^[3, 4] revolutionierten das Verständnis der chemischen Bindung und Struktur, sodass erstmals Überlegungen über die dreidimensionale Konnektivität und Konfiguration chemischer Verbindungen angestellt wurden. Im Rahmen der Aufklärung der Relativkonfiguration von Zuckern ordnete FISCHER 1891 der rechtsdrehenden Gluconsäure willkürlich eine von zwei möglichen Absolutkonfigurationen zu – wohlwissend, dass es ebenso gut die andere hätte sein können.^[5] Durch geschickte Reaktionsführung und Kombinatorik konnten nun Verbindungen unbekannter Konfiguration durch chemische Korrelation auf Moleküle (vermeintlich) bekannter Absolutkonfiguration zurückgeführt werden. Sowohl ROSANOFF^[6] als auch WOHL und FREUDENBERG^[7] entwickelten auf dieser Grundlage ein auf den

enantiomeren Formen des Glycerinaldehyds basierendes Referenzsystem, aus dem sich schließlich die D- und L-Deskriptoren entwickelten.

Im Laufe des 20. Jahrhunderts wurden verschiedene Analysemethoden entwickelt um eine Aufklärung der Absolutkonfiguration zu realisieren. Bis heute wurden jedoch nur zwei direkte Methoden hierfür etabliert.

1912 entdeckte VON LAUE^[8], dass sich die von RÖNTGEN entdeckten Strahlen an Kristallgittern beugen lassen. Aufbauend auf diesen Vorarbeiten konnte BRAGG^[9] die Kristallstruktur von Zinkblende aufklären. 1923 gelang dies DICKINSON^[10] mit Hexamethylen-Tetramin erstmals auch für organische Verbindungen. Die Absolutkonfiguration eines organischen Moleküls konnte erstmals 1951 – über 100 Jahre nach PASTEURS Entdeckung – von BIJVOET durch anomale Röntgenbeugung an Weinsäuresalzen ermittelt werden (Abbildung 1.2).^[11] Hierbei zeigte sich auch dass die auf FISCHER zurückgehende Annahme über die Absolutkonfiguration des Glycerinaldehyds zufällig richtig war.

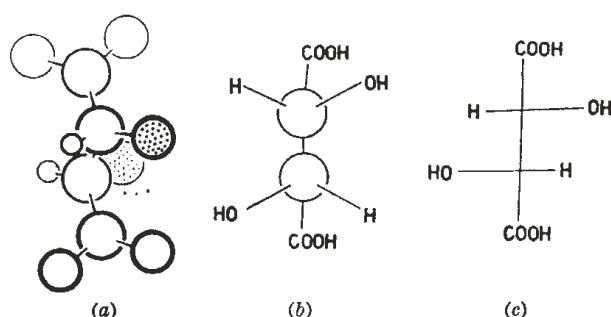


Abbildung 1.2 Aus der Publikation BIJVOETS entnommene Darstellung der natürlichen D-Weinsäure. (a) aus XRAY-Daten bestimmt (b) in normierter Konfiguration (c) als Fischer-Projektion.^[11]

Die Röntgenstrukturanalyse ist in der Regel auf kristallisierbare Analyten mit Atomen stark unterschiedlicher Ordnungszahlen beschränkt. Sie liefert keine Aussagen über die Dynamik eines Systems – mit eindrucksvollen Ausnahmen, wie BÜRGI und DUNITZ mit ihren Studien zum Angriffswinkel auf Carbonylgruppen zeigten.^[12] Die Limitation auf kristallisierbare Analyten umgeht INOKUMA, indem die Absolutkonfiguration nicht-kristalliner, (a)chiraler Analyten durch Einbringen und Röntgen in porösen Metallkomplexen erhalten werden kann.^[13]

Eine weitere direkte Methode zur Bestimmung der Absolutkonfiguration stellt das massenspektrometrische Verfahren des *Coulomb Explosion Imaging* (CEI)^[14] dar (Abbildung 1.3). Hierbei werden kleine chirale Moleküle bei hohen Geschwindigkeiten in der Gasphase ionisiert und durch die hieraus resultierende Coulomb-Abstoßung voneinander separiert.

Durch zeit- und orts aufgelöste Detektion der Fragmente kann die absolute Konfiguration des Ausgangsmaterials direkt abgeleitet werden.^[15-17]

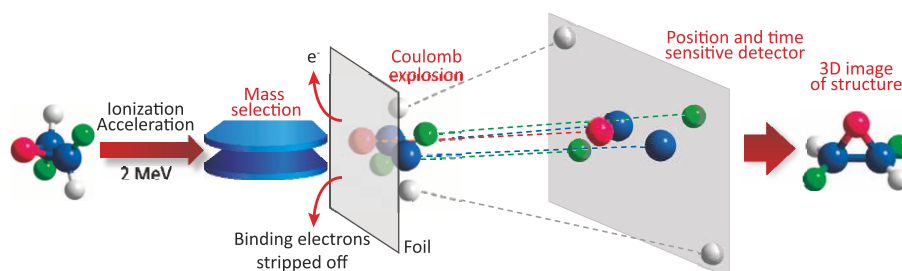


Abbildung 1.3 Prinzip des *Coulomb Explosion Imaging* (CEI): Nach Ionisierung, Beschleunigung und Massenseparation wird das chirale Molekül durch eine ultradünne Folie geleitet. Hierbei werden die Bindungselektronen entfernt, die nunmehr atomaren Molekülfragmente stoßen sich aufgrund der gleichsinnigen Ladung ab. Durch orts- und zeitaufgelöste Detektion der Atomionen kann die dreidimensionale Struktur rekonstruiert werden. Abbildung entnommen aus Literatur.^[16]

Neben diesen beiden direkten Methoden existieren eine Vielzahl indirekter Methoden, welche in der Lage sind stereochemische Verhältnisse aufzuklären bzw. zumindest zwischen Enantiomeren zu differenzieren können. So können Absolutkonfigurationen indirekt via *Vibrational Circular Dichroism* (VCD) und *Raman optical activity* (ROA) *ab initio* bestimmt werden.^[18-20] Hierzu werden experimentelle Spektren mit detaillierten quantenchemischen Simulationen korreliert. Des Weiteren konnten Absolutkonfigurationen im Einzelfall über stereoselektive Kristallisation von Konglomeraten^[21, 22] und Rastertunnelmikroskopie^[23] bestimmt werden. *Photoelectron circular dichroism* (PECD)^[24] und Mikrowellen-Spektroskopie^[25-31] können ebenfalls zur enantiomerendifferenzierenden Strukturanalyse eingesetzt werden. Für das enantiomerenseparierende Trennverfahren der chiralen HPLC gibt es Ansätze die Elutionsreihenfolge für Enantiomere durch computergestützte Rechnungen vorherzusagen und somit Absolutkonfigurationen zuzuordnen, allerdings müssen hierzu stets beide Enantiomere einer Verbindung vorliegen.^[32]

Die NMR-Spektroskopie bietet eine universelle Methode zur umfassenden Strukturaufklärung organischer Moleküle hinsichtlich ihrer Konstitution, dynamischen Konformation und der *relativen* Konfiguration.^[33] Über die chemische Verschiebung δ und die skalare Kopplung J lässt sich über ein- bzw. mehrdimensionale NMR-Experimente die Konstitution eines Analytmoleküls in der Regel zweifelsfrei aufklären. Die KARPLUS-Beziehung^[34-36] gibt die Abhängigkeit der skalaren Kopplungskonstante J vom Diederwinkel Φ an, während sich

Abstandsinformationen aus NOE^[37]-Experimenten (*nuclear overhauser enhancement*) ableiten lassen. Die so gewonnenen Winkel- und Abstandsinformationen geben zumeist hinreichend Auskunft über die Konformation und mithin auch *relative* Konfiguration des untersuchten Moleküls. Allerdings müssen für die Anwendung der KARPLUS-Beziehung zunächst empirische Parameter bestimmt werden. Der NOE-Effekt nimmt mit r^{-6} ab, sodass normalerweise nur Atomabstände $<5 \text{ \AA}$ detektiert werden können. Diese Einschränkungen erschweren die fehlerfreie Strukturaufklärung mit den genannten Methoden oftmals. *Absolut*konfigurationen können in der Regel nur durch vorherige chemische Derivatisierung der Enantiomeren- zu Diastereomerenpaaren (CDA = *chiral derivatizing agents*, z.B. MOSHER-Ester und -Amide^[38]) oder durch Komplexierung mit chiralen Shift-Reagenzien (CSA = *chiral shift agents*, z.B. Lanthanid-Shift-Reagenzien^[39, 40]) bekannter Konfiguration erhalten werden.^[41, 42] Diese Methoden haben aber oftmals den Nachteil nur mit bestimmten funktionellen Gruppen kompatibel zu sein oder durch ihre paramagnetischen Eigenschaften zu Linienverbreiterung im NMR-Spektrum zu führen.

Eine parametrisierungsfreie und weniger distanzrestriktive Möglichkeit zur Konformations- und Konfigurationsanalyse stellt die Verwendung dipolarer Restkopplungen (RDC = *residual dipolar coupling*) dar.^[43-47] Die dipolare Kopplung ist eine anisotrope NMR-Observable, sie erreicht in der Festkörper-NMR Größenordnungen mehrerer kHz und wird in isotroper Lösung zu Null gemittelt. Gelingt es den zu untersuchenden Analyten im Magnetfeld partiell zu orientieren, so können dipolare Restkopplungen in der Größenordnung der skalaren Kopplung erhalten werden, die zusätzliche Abstands- und Winkelinformationen für die (computergestützte) Strukturanalyse liefern. Zur partiellen Orientierung des Analyten werden Orientierungs-Medien benötigt. Sofern diese chiral und nicht-racemisch sind, können sie zur Enantiomerendifferenzierung herangezogen werden, die Bestimmung der Absolutkonfiguration eines Analyten ist indes noch nicht möglich.^[48]

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der (Weiter)-Entwicklung polymerer Orientierungsmedien auf Poly(phenylacetylen)-Basis für die Enantiomerendiskriminierung via NMR-Spektroskopie. Diese helikal-chiralen Polymere konnten bereits erfolgreich in der enantiodifferenzierenden RDC-Strukturanalyse eingesetzt werden.^[49-52]

2 Stand der Forschung

2.1 Anisotrope NMR-Parameter

Anisotrope NMR-Parameter enthalten gegenüber konventionellen, isotropen Größen zusätzliche Abstands- und Winkelinformationen. Die Größe und Vorzeichen dieser richtungsabhängigen Observablen hängen von der relativen Orientierung zum externen B_0 -Feld ab und werden in isotroper Lösung durch Translation und Rotation zu Null gemittelt. Durch die partielle Vorzugsorientierung des zu untersuchenden Analyten, wie dies unter Zuhilfenahme von Alignment-Medien (vgl. Kapitel 2.4) erfolgt, ist es möglich einige anisotrope NMR-Parameter zu detektieren. Im Folgenden werden die für die Strukturanalyse mit Alignment-Medien besonders wichtigen vorgestellt.

2.1.1 Quadrupolare Kopplung

Atomkerne können über ihre Kernspinquantenzahl I charakterisiert werden. Diese kann halbzahlige Werte größer oder gleich null annehmen ($I = 0, \pm\frac{1}{2}, \pm 1, \pm 1\frac{1}{2}, \dots$), abhängig von der Anzahl der enthaltenen Protonen und Neutronen. Kerne mit jeweils gerader Anzahl dieser Teilchen besitzen einen Kernspin $I = 0$ und sind mittels NMR-Spektroskopie nicht detektierbar. Aus einer ungeraden Summe von Protonen und Neutronen resultieren halbzahlige Kernspinquantenzahlen wie z.B. für das am häufigsten auftretende Wasserstoffisotop $I(^1\text{H}) = \frac{1}{2}$. Sind im Atomkern jeweils ungerade Anzahlen von Protonen und Neutronen enthalten, so nimmt die Kernspinquantenzahl ganzzahlige Werte an, wie z.B. für das Wasserstoffisotop $I(^2\text{H}) = 1$. Kerne mit $I > \frac{1}{2}$ sind Quadrupolkerne denen in der NMR-Spektroskopie eine gesonderte Stellung zukommt.

Während Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerne über eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung verfügen, weisen Quadrupolkerne eine ellipsoide Ladungsverteilung und somit ein elektrisches

Quadrupolmoment auf (Abbildung 2.1), sie können mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG) interagieren.^[53]

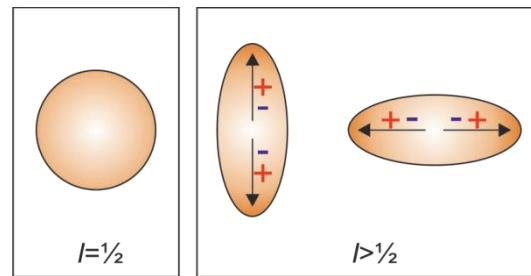


Abbildung 2.1 Kugelsymmetrische Ladungsverteilung für Kerne mit $I = 1/2$ und ellipsoide Ladungsverteilung für Kerne mit $I > 1/2$.

Der ZEEMAN-Effekt^[54, 55] beschreibt die Aufspaltung von Spektrallinien unter der Einwirkung eines externen Magnetfelds in äquidistante Energieniveaus. Deren Anzahl ist über die Magnetquantenzahl m ($m = -I, -(I-1), \dots, I$) bestimmt. Für Kerne mit einer Kernspinquantenzahl $I = 1$ resultieren drei mögliche Quantisierungen ($m = -1, 0, +1$) für die unter Berücksichtigung der quantenchemischen Auswahlregel zwei erlaubte Übergänge existieren. Durch Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmoments Q mit dem EFG wird die Äquidistanz der Energieniveaus und -übergänge aufgehoben (Abbildung 2.2).

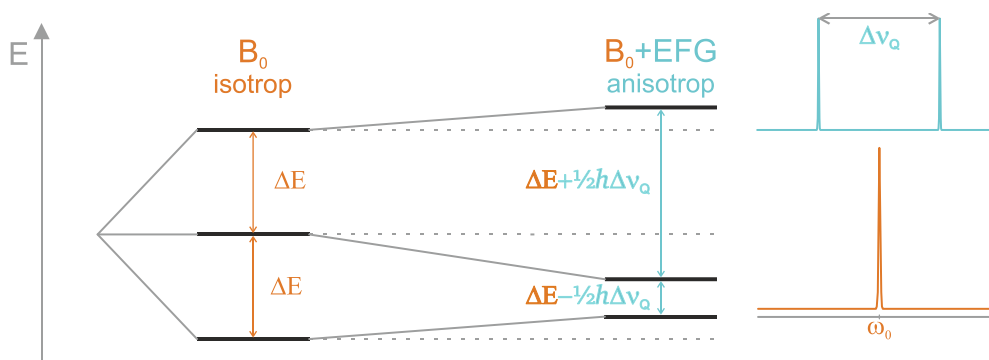


Abbildung 2.2 Links: Energieniveaufspaltung von Quadrupolkernen mit $I = 1$ im Magnetfeld B_0 . In isotroper Lösung mitteln sich die Wechselwirkungen zwischen Quadrupolmoment Q und EFG zu Null. In anisotroper Umgebung wird die Äquidistanz der Energieniveaus aufgehoben. Rechts: Resultierende Aufspaltung im ^2H -Spektrum zum Dublett anstelle eines Singulets. Schematische Darstellung, für physikalische Details siehe Literatur.^[56, 57]

Die Wechselwirkung zwischen elektrischem Quadrupolmoment Q und EFG ist winkelabhängig und wird in isotroper Lösung zu Null gemittelt. In anisotroper Umgebung sind manche Orientierungen gegenüber anderen bevorzugt, weshalb der Winkel zwischen Q und EFG im zeitlichen Mittel Werte ungleich 0 annimmt und eine Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q$ des

Singulett für Kerne mit $I = 1$ zu einem Dublett resultiert. ^2H -NMR-Spektren sind leicht und in kurzer Zeit zugänglich, weshalb die Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q$ des ^2H -Lösungsmittelsignals als Sonde für die induzierte Anisotropie in Alignment-Medien zu Rate gezogen werden kann.

2.1.2 Dipolare Kopplung

Betrachtet wird ein System im Magnetfeld B_0 bestehend aus den Spins I und S mit dem Abstand r_{IS} (Abbildung 2.3a). Im zeitlichen Mittel sind beide Spins parallel oder antiparallel zu B_0 orientiert, wodurch deren lokal induziertes Magnetfeld zum Betrag von B_0 addiert (parallel) oder subtrahiert (antiparallel) wird. Beide Spins erfahren eine dipolare Kopplung $^1D_{IS}$ die vom Kernabstand r_{IS} und dem Winkel θ zwischen Kernverbindungsachse und dem effektiven Magnetfeld $B_{\text{eff}} = B_0 - \sigma \cdot B_0$ (σ = Abschirmungskonstante) abhängig ist. Da für die Spins I und S zwei mögliche Orientierungen zueinander möglich sind, resultiert im NMR-Spektrum ein Dublett (Abbildung 2.3). Die dipolare Kopplung D_{IS} der Kernspins I und S im Magnetfeld B_0 für statische Systeme kann nach Gleichung (1) berechnet werden:

$$D_{IS} = -\frac{\mu_0 \cdot \hbar \cdot \gamma_I \cdot \gamma_S}{8 \cdot \pi^2 \cdot r_{IS}^3} \cdot \frac{3 \cdot \cos^2 \theta - 1}{2} \quad (1)$$

μ_0	Vakuumpermeabilität	\hbar	red. Plancksches Wirkungsquantum
γ	gyromagnetisches Verhältnis	r_{IS}	Länge der Kernverbindungsachse
θ	Winkel zwischen B_0 und r_{IS}		

Die maximale dipolare Kopplung eines ^{13}C - ^1H -Spinpaares beträgt nach Gleichung (1) $D_{\text{max}} = -45.4 \text{ kHz}$ für $\theta = 0^\circ$ bzw. 180° und nimmt um den Faktor 10^3 höhere Werte als die

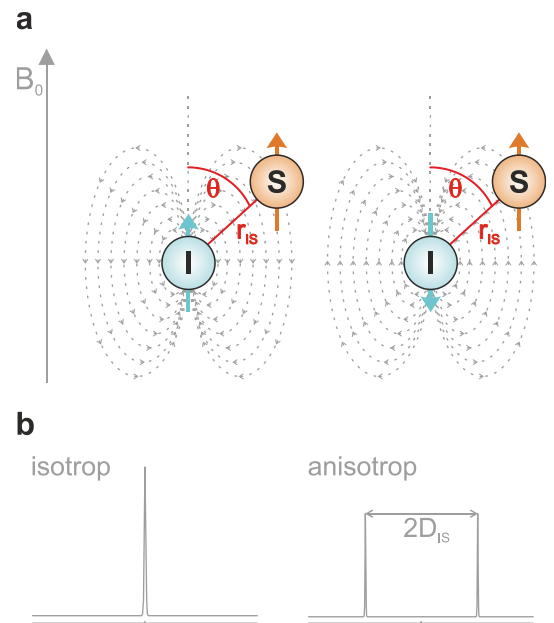


Abbildung 2.3 a: Dipolare Kopplung zweier Spins I und S im Abstand r_{IS} mit paralleler bzw. antiparalleler Orientierung zum Magnetfeld B_0 . b: Aufspaltung des Resonanzsignals eines der beiden Spins zum Dublett.

skalare Kopplung J_{CH} an. Sie korreliert mit dem Abstand mit r^{-3} und ist hierdurch theoretisch um den Faktor 10^3 weitreichender als der NOE-Effekt. Zudem handelt es sich bei der dipolaren Kopplung – im Gegensatz zum Diederwinkel aus der Karplusbeziehung – um eine parametrisierungsfreie Observable.

Im Falle dynamischer Systeme müssen Rotation und Translation mit einbezogen werden. Die zeitabhängige Änderung des Winkels θ und des Kernabstands r_{IS} müssen nun berücksichtigt werden wodurch Gleichung (1) in Gleichung (2) übergeht:

$$D_{IS} = -\frac{\mu_0 \cdot \hbar \cdot \gamma_I \cdot \gamma_S}{16 \cdot \pi^2} \cdot \left\langle \frac{3 \cdot \cos^2 \theta - 1}{r_{IS}^3} \right\rangle \quad (2)$$

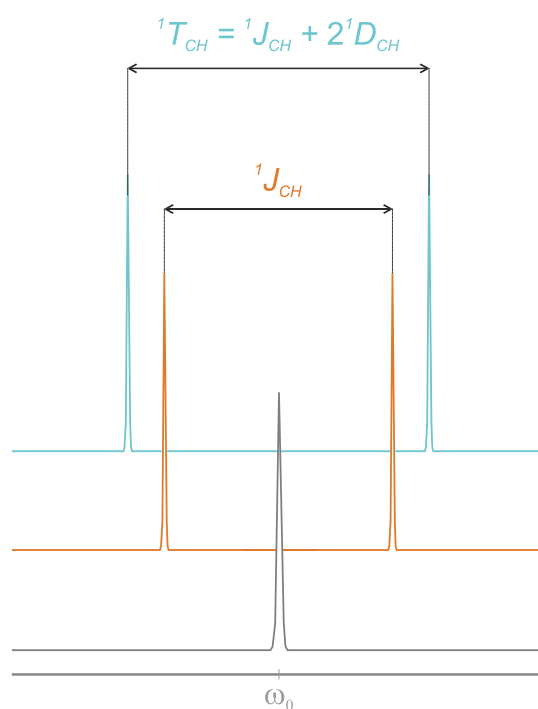


Abbildung 2.4 Schematische Aufspaltung eines ^{13}C -entkoppelten ^1H Resonanzsignals (grau) in isotroper Lösung (orange) und schwach orientierter Umgebung (blau) mit der Gesamtkopplung $^1T_{CH}$ (für $^1D_{CH} > 0$).

Die eckigen Klammern geben hier die zeitliche Mittelung des Winkels θ und der Kernverbindungsachse r_{IS} an. Sind alle einzunehmenden Winkel gleich wahrscheinlich (isotropen Lösung) mitteln sich *inter-* und *intramolekulare* dipolare Kopplungen zu Null. Durch die Verwendung von Alignment-Medien werden sogenannte *weak alignment*-Bedingungen geschaffen (Ordnungsparameter $S < 10^{-3}$; vgl. Kapitel 2.3.1), wodurch nicht mehr alle Winkel gleich wahrscheinlich sind. Hier werden typischerweise *intramolekulare*, über eine Bindung vermittelte dipolare Kopplungen $^1D_{CH}$ in der Größenordnung der skalaren Kopplung $^1J_{CH}$ als zusätzlicher Beitrag zur Gesamtkopplung $^1T_{CH}$ gemessen (Abbildung 2.4). Die Bestimmung von $^1D_{CH}$ erfolgt dann nach Gleichung (4):

$$^1T_{CH} = ^1J_{CH} + 2 \cdot ^1D_{CH} \quad (3)$$

$$^1D_{CH} = \frac{^1T_{CH} - ^1J_{CH}}{2} \quad (4)$$

2.1.3 Chemische Verschiebungsanisotropie CSA

Die chemische Verschiebung eines Kerns wird maßgeblich von dessen unmittelbarer Umgebung, d.h. räumlich benachbarten Kernen sowie Bindungselektronen beeinflusst. Letztere sind – im Fall kovalenter Bindungen – ellipsoid, also anisotrop, entlang der Bindung verteilt. Die Beeinflussung der chemischen Verschiebung durch die Bindungselektronen hängt somit von der Orientierung des Elektronenellipsoids zum Magnetfeld B_0 ab. In anisotroper Umgebung wird daher eine chemische Verschiebungsanisotropie (CSA = *chemical shift anisotropy*) beobachtet.

Für Festkörper-NMR am Einkristall ergibt sich nur eine chemische Verschiebung, da alle Moleküle gleich orientiert sind. Pulverspektren weisen hingegen stark verbreiterte Resonanzsignale auf, da im amorphen Probenmaterial eine Vielzahl unterschiedlicher Orientierungen eingenommen wird.^[53] In isotropen Lösungen sind aufgrund der mehrfach angesprochenen freien Translation und Rotation alle Orientierungen gleich wahrscheinlich weshalb lediglich eine gemittelte chemische Verschiebung beobachtet wird.

Anisotrope, schwach orientierende Alignment-Medien schaffen eine bevorzugte räumliche Orientierung des Analytmoleküls, aufgrund derer es zur Verschiebung und Verbreiterung der Resonanzfrequenz kommt.

2.2 NMR-Experimente zur Bestimmung anisotroper Parameter

Im vorangegangenen Kapitel wurden als besonders wichtige anisotrope NMR-Observablen die quadrupolare sowie die dipolare Kopplung herausgearbeitet. Zur Quantifizierung dieser Parameter bedarf es passender Experimente, die im folgenden Kapitel vorgestellt werden sollen.

2.2.1 ^2H -Image

Die quadrupolare Kopplung $\Delta\nu_Q$ des ^2H -Signals deuterierter Lösungsmittel ist ein einfach zu erhaltender anisotroper NMR-Parameter. Ein homogenes Splitting im 1D- ^2H -Spektrum weist auf eine anisotrope Umgebung hin und ist somit eine verlässliche Sonde bei der Entwicklung von Alignment-Medien. Innerhalb eines Orientierungssystems, bestehend aus Alignment-Medium und Lösungsmittel besteht zwischen beobachteter Quadrupolaufspaltung und der induzierten Orientierungsstärke ein linearer Zusammenhang.

Die Beurteilung der Homogenität einer Probe verläuft konventionell über die Betrachtung des 1D- ^2H -NMR-Spektrums. Beim Vorliegen eines Dubletts mit schmaler Halbwertsbreite und dem Ausbleiben isotroper Restsignale wird von einer homogenen Probe ausgegangen. Eine breite Signalform wird in der Regel auf Konzentrationsunterschiede (LLC-Phase, vgl. Kapitel 2.4.1) oder ungleiches Quellen (SAG-Probe, vgl. Kapitel 2.4.2) zurückgeführt. Dabei können auch Magnetfeldinhomogenitäten, wie sie durch unzureichendes Shimmen generiert werden, zu breiten Signalen führen.

LUY und GIL entwickelten mit dem phasenkodierten ^2H -Imaging ein orts aufgelöstes NMR-Experiment zur Beurteilung der Homogenität von Alignment-Medien mithilfe gepulster Feldgradienten.^[58] Hierbei wird das aktive Probenvolumen in n diskrete Partitionen entlang der z -Achse, also des B_0 -Feldes, unterteilt. Durch Messung eines pseudo-2D Experiments wird das orts aufgelöste ^2H -Spektrum in der indirekten Dimension aufgenommen (Abbildung 2.5a). Das ^2H -Imaging-Experiment kann zur detaillierten Beurteilung der Probenhomogenität zu Rate gezogen werden. Eine Inhomogenität des Magnetfeldes (Abbildung 2.5b) führt ebenso zu breiten Linien im 1D- ^2H -NMR wie Unterschiede im Orientierungsverhalten der Probe (Abbildung 2.5c).

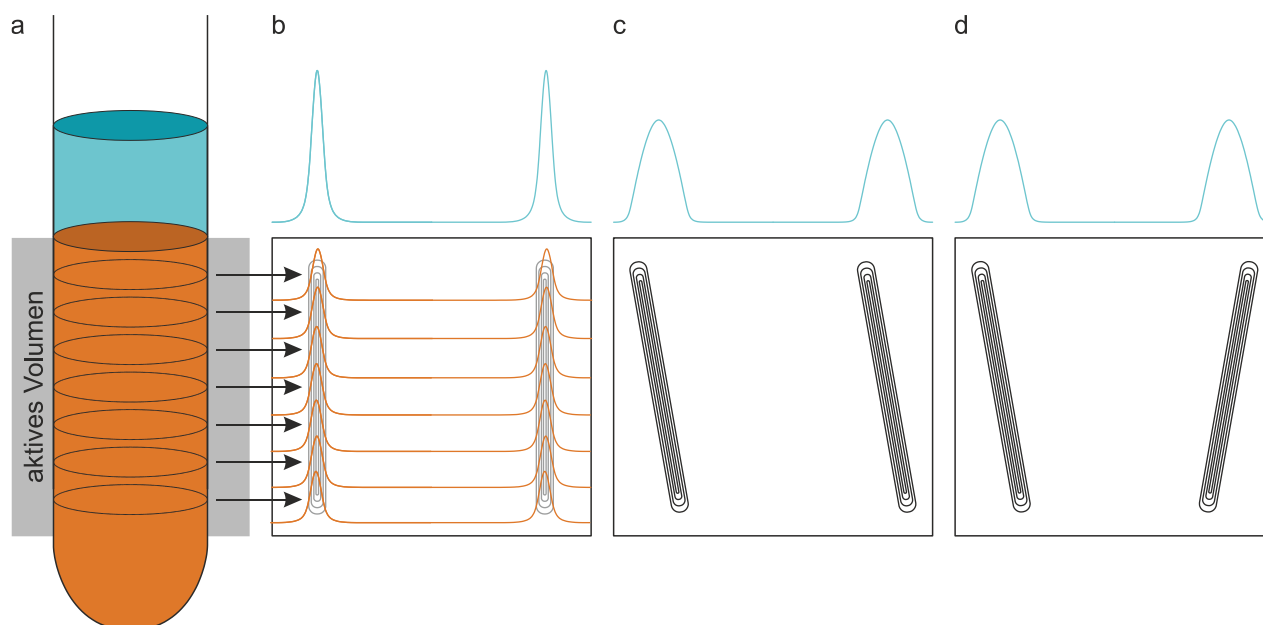


Abbildung 2.5 Prinzip des ^2H -Imaging-Experiments. a) Durch phasenkodierte Messung werden diskrete Spektren entlang der z-Achse gemessen und in einem pseudo-2D-Experiment dargestellt. b) das resultierende Spektrum über das gesamte Probenvolumen kann als Superposition der einzelnen ortsabhängigen ^2H -Spektren aufgefasst werden. c) Verbreitertes ^2H -Spektrum in Folge von Magnetfeldinhomogenitäten d) Verbreitertes ^2H -Spektrum in Folge von ungleichem Alignment. Abbildung modifiziert nach Literatur.^[58]

Die konventionelle Betrachtung des 1D- ^2H -NMR-Spektrums lässt diese Differenzierung nicht zu. Besonders wertvoll zeigt sich das ^2H -Imaging bei der Untersuchung von SAG-Medien. Hier kann der Prozess des Aufquellens eines Polymergels im deuterierten Lösungsmittel nachvollzogen werden. Es können beispielsweise Risse detektiert oder der zeitliche Verlauf betrachtet werden.^[58] Das orts aufgelöste ^2H -Spektrum inhomogener SAG-Medien ist notwendige Voraussetzung zur selektiven Messung dipolarer Kopplungen in definierten Geldomänen (vgl. Abschnitt „HSQC-CLIP Slice“; vgl. Kapitel 2.2.2.2).

2.2.2 Bestimmung der dipolaren Kopplung $^1D_{\text{CH}}$

Während die quadrupolare Kopplung $\Delta\nu_Q$ über ein simples 1D- ^2H -Experiment zugänglich ist, bedarf es zur genauen Messung der dipolaren Kopplung $^1D_{\text{CH}}$ aufwändigerer Experimente. Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben wirkt sich die dipolare Kopplung $^1D_{\text{CH}}$ im schwach orientierenden Medium als zusätzlicher Beitrag zur Gesamtkopplung $^1T_{\text{CH}}$ aus. Unter Kenntnis der skalaren Kopplung $^1J_{\text{CH}}$ kann diese somit errechnet werden. Die Kopplung kann hierbei sowohl aus der direkten^[59-62] als auch der indirekten^[63-67] Dimension bestimmt werden (Abbildung 2.6).

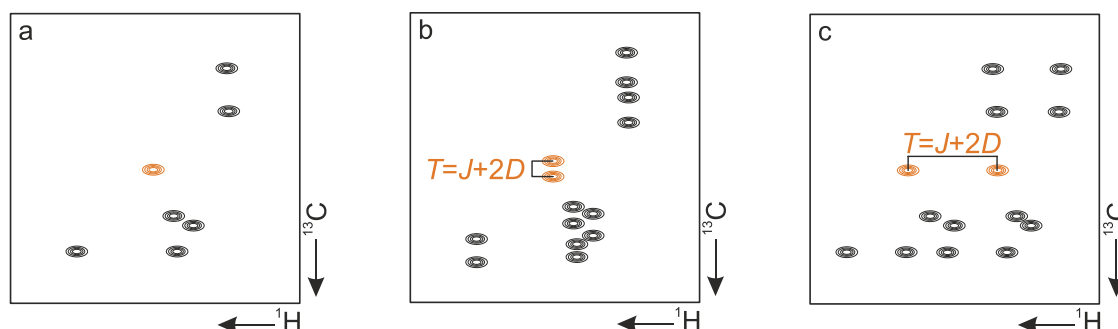


Abbildung 2.6 Schematische Darstellung von HSQC-Spektren. a: entkoppeltes HSQC-Spektrum b: ω_1 -gekoppeltes HSQC-Spektrum c: ω_2 -gekoppeltes HSQC-Spektrum. Abbildung reproduziert nach Literatur.^[46]

Wird die dipolare Kopplung aus der indirekten Dimension gewonnen (Abbildung 2.6b), so kann diese von der in manchen Fällen störenden $^2D_{HH}$ -Kopplung differenziert betrachtet werden. Nachteilig wirkt sich allerdings die niedrige spektrale Auflösung aus. Bei einer typischen spektralen Breite von 100 - 200 ppm muss eine große Datenpunktmenge akquiriert werden. Dies geht allerdings mit langen Messzeiten einher. Dieses Problem umgeht PARELLA in einer aktuellen Publikation durch ein $^1J_{CH}$ -aufgelöstes HSQC-Experiment.^[63, 65] Vereinfacht gesagt verliert man in diesem Experiment die chemische Verschiebungsinformationen in der indirekten Dimension, gewinnt dafür aber enorm an spektraler Auflösung. Es muss lediglich über einige hundert Hertz gemessen werden, wodurch die resultierende Datenpunktdichte vergleichbar mit der direkten Dimension ist. Da während der Messung aber der ^{13}C -Kanal mit starken Breitbandpulsen entkoppelt werden muss, ist die zu akquirierende Datenpunktmenge wiederum baubedingt limitiert. Dies gilt insbesondere für die *pure shift*-Varianten.

Alternativ kann die dipolare Kopplung $^1D_{CH}$ auch in der direkten Dimension abgebildet werden (Abbildung 2.6c). Dies hat den Vorteil hoher Auflösungen bei relativ kurzen Messzeiten, birgt aber auch das Risiko der Überlagerung mit $^2D_{HH}$ -Kopplungen. Darüber hinaus müssen in partiell orientierten Medien einige Besonderheiten beachtet werden. In der vorliegenden Doktorarbeit wurden alle dipolaren Kopplungen ausnahmslos mit dem von LUY entwickelten HSQC-CLIP-Experiment erhalten.^[60] Dessen prinzipielle Funktionsweise und fortgeschrittene Einsatzmöglichkeiten sollen im Folgenden diskutiert werden.

2.2.2.1 HSQC-CLIP

In der Regel wird $^1D_{CH}$ als zusätzlicher Beitrag zum Dublett detektiert, wobei eine vorzeichensensitive Bestimmung möglich ist, da die $^1J_{CH}$ -Kopplung stets positiv ist. Es gilt $^1T_{CH} = ^1J_{CH} + 2 \cdot ^1D_{CH}$ (vgl. Kapitel 2.1.2). Dieser zusätzliche Kopplungsbeitrag wird in konventionellen 2D-Experimenten zum Problem: der Magnetisierungstransfer von der direkten in die indirekte Dimension ist abhängig von der Kopplungskonstante. Im Pulsprogramm ist ein *delay* $\Delta = 1/(2 \cdot ^1J_{CH})$ enthalten während dem der Transfer stattfindet. In der Regel liefert ein Mittelwert von $^1J_{CH} = 145\text{-}150\text{ Hz}$ ausreichend gute Spektren in isotropen Lösungen. Durch die zusätzliche dipolare Kopplung im Anisotropen bildet dieser Mittelwert aber nicht mehr alle CH-Kopplungspaare zufriedenstellend ab. Es kommt zu dispersiven Antiphase-Anteilen im Spektrum. Um diese unerwünschten Beiträge zum Spektrum zu vermeiden, wurden geeignete Pulsprogramm-Modifikationen erdacht.

KESSLER und LUY entwickelten zu diesem Zweck die CLIP-HSQC-Pulssequenz (*clean inphase*).^[60] In dieser HSQC-Modifikation wird vor der Detektion ein 90° Puls auf Kohlenstoff eingeführt. Hierdurch wird die heteronukleare Antiphasenmagnetisierung in undetektierbare Multiquantum Kohärenzen konvertiert (Abbildung 2.7).

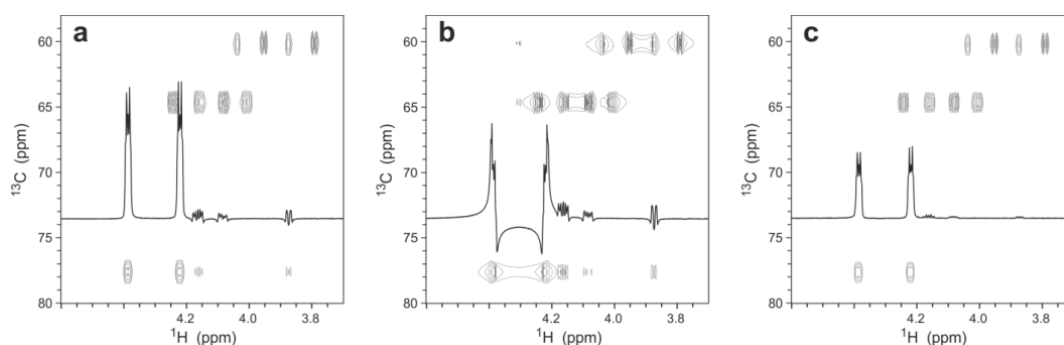


Abbildung 2.7 Vergleich von t_2 gekoppelten HSQC Spektren einer Strychnin-Probe in $CDCl_3$: a) ohne Antiphasen-Unterdrückung mit $\Delta = 1/(2 \cdot 150\text{ Hz})$; b) ohne Antiphasen-Unterdrückung mit $\Delta = 1/(2 \cdot 100\text{ Hz})$; c) mit Antiphasen-Unterdrückung mit $\Delta = 1/(2 \cdot 100\text{ Hz})$ durch 90° Kohlenstoffpuls. Abbildung modifiziert nach Literatur.^[60]

Die Gesamtkopplung $^1T_{CH}$ kann durch passgenaues Übereinanderlegen der Multipllett-Komponenten extrahiert werden.^[68] Eine deutliche Sensitivitätssteigerung kann durch Verwendung von BEBOP/BIBOP-Pulsen (BEBOP = *broadband excitation by optimized pulses*; BIBOP = *broadband inversion by optimized pulses*)^[69, 70] erzielt werden. Es sei an dieser Stelle

erwähnt, dass die im CLIP-HSQC eingeführten Modifikationen keinen Einfluss auf das Vorkommen starker $^1D_{HH}$ -Kopplungen haben. Diese führen zu Spektren höherer Ordnung und können die Extraktion von Kopplungskonstanten erschweren.

2.2.2.2 HSQC-CLIP-Slice

Kürzlich entwickelte LUY in Kooperation mit REGGELIN eine Pulssequenz zur Messung orts aufgelöster CLIP-HSQC-Spektren. Dies wurde am Beispiel eines Biphasen-LLC-Systems auf Polyisocyanat-Basis (zum Prinzip der Alignment-Medien vergleiche Kapitel 2.4) demonstriert.^[71]

Durch die Ergänzung des CLIP-HSQC-Pulsprogramms mit einer phasenkodierten Ortsauflösung ist es möglich 3D-Spektren zu messen (Abbildung 2.8). In direkter Dimension wird hier 1H , in indirekter Dimension ^{13}C und der entsprechende Bereich entlang der z -Achse bestimmt. Im gewählten Biphasen-Gemisch,

bestehend aus einer oberen, anisotropen LLC-Phase und einer unteren, quasi-isotropen Polymerlösung werden somit simultan zwei diskrete CLIP-HSQC-Spektren erhalten (Anmerkung: In der Abbildung wird zur Verdeutlichung ein Biphasen-System aus Menthol in $CDCl_3$ und Sucrose in D_2O verwendet). Durch geeignete Prozessierung können die gewünschten diskreten Inkremente zu einem 2D-Experiment addiert werden. Der Vorteil liegt in der zeitgleichen Messung in beiden Probandomänen. Veränderungen in der Messumgebung, z.B. Temperatur- oder Magnetfeldfluktuationen wirken sich gleichermaßen auf beide Partitionen aus. Durch die Addition mehrerer Inkremente kann zudem das Signal/Rausch-Verhältnis verbessert werden. Ein Nachteil dieses Experiments liegt in den langen Messzeiten im Vergleich zu 2D-Spektren.

Eine Variante des orts aufgelösten 3D-CLIP-HSQC stellt die selektive Messung in definierten Probandomänen dar (Abbildung 2.9). Für die räumliche Anregung wird sogenanntes *excitation sculpting* angewandt.^[72] Die hierfür benötigte *offset*-Frequenz muss zwar vorher in

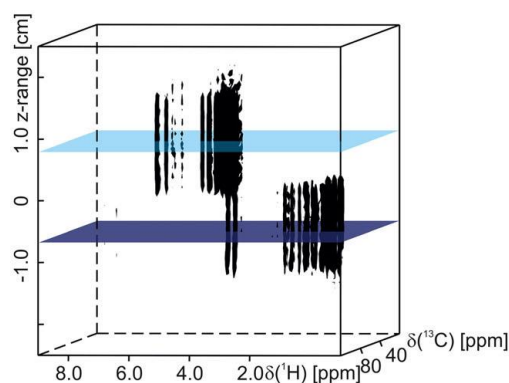


Abbildung 2.8 3D-CLIP-HSQC Experiment in einem Biphasen-System aus Menthol/ $CDCl_3$ (unten) und Sucrose/ D_2O (oben). Die farblich markierten Ebenen markieren mögliche Konturplots zweidimensionaler CLIP-HSQC-Spektren.^[71]

einem ^2H -Imaging-Experiment bestimmt werden, dies stellt jedoch kein besonderes zeitliches oder experimentelles Hindernis dar.^[58]

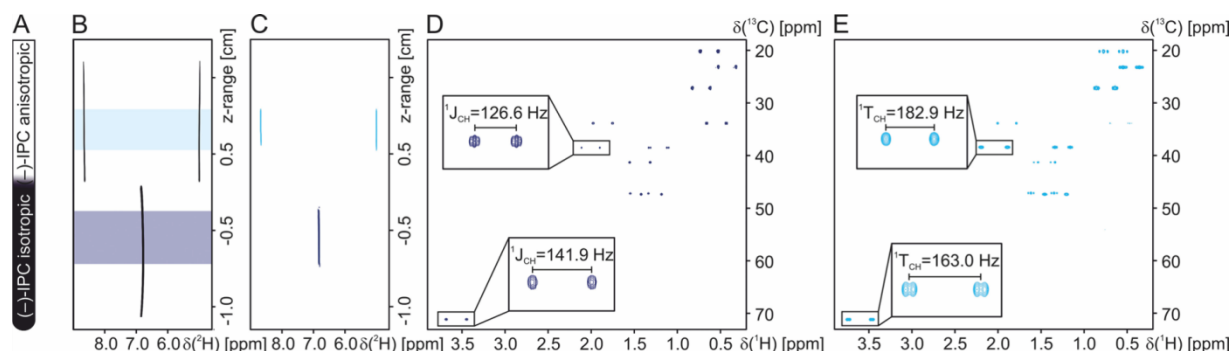


Abbildung 2.9 Ortsselektive CLIP-HSQC-Spektren in einem Biphasen-LLC-System. A: Schematische Darstellung der zweiphasigen LLC B: ^2H -Image der zweiphasigen Probe, C: Probenbereiche in denen die orts aufgelösten HSQC-CLIP-Spektren detektiert wurden, D: isotrope HSQC-CLIP-Spektrum aus der unteren Phase, E: anisotropes HSQC-CLIP-Spektrum der oberen Phase.^[71]

Der Vorteil des ortsselektiven CLIP-HSQC-Spektrums gegenüber dem orts aufgelösten 3D-CLIP-HSQC liegt in der drastischen Reduzierung der Messzeit. Allerdings werden hier zwei separate Spektren hintereinander aufgenommen, Änderungen der Messbedingungen wie z.B. Temperaturschwankungen wirken sich ungleich auf die Experimente aus. Dies könnte durch eine verschachtelte Messung, sprich abwechselnden Scans in beiden Domänen, behoben werden. Durch das reduzierte Messvolumen liegt eine Abnahme des Signal-Rausch-Verhältnisses im Vergleich zum konventionellen HSQC-CLIP-Spektrum auf der Hand. Dieser experimentimmanente Nachteil kann teilweise durch die Erhöhung der durchgeführten Scans kompensiert werden. In der Regel gelingt es aber, Spektren ausreichender Güte zu detektieren.

Genau wie das ^2H -Imaging-Experiment einen Mehrwert bei der Interpretation von Spektren mit sich bringt, können auch orts aufgelöste HSQC-Spektren einen Mehrwert generieren. Die Einsatzmöglichkeiten sind vielseitig denkbar. So könnten neben biphasigen Systemen auch andere inhomogene Proben untersucht werden, wie z.B. gerissene Gele. Die gezielte Herstellung einer SAG-Probe mit überstehender isotroper Lösung innerhalb des aktiven Messvolumens ist eine weitere attraktive Einsatzmöglichkeit. So könnte $^1J_{\text{CH}}$ und $^1D_{\text{CH}}$ in einer Probe bestimmt werden. Dies ist vor allem bei Analyten von Vorteil die in nicht ausreichender Quantität vorliegen, wie dies bei Naturstoffen oft der Fall ist.

2.3 Alignment-Tensor und SVD-Analyse

2.3.1 Das Prinzip des Alignment-Tensors

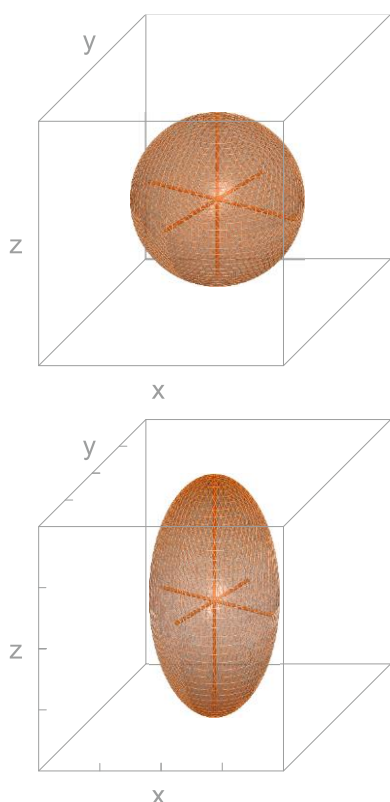


Abbildung 2.10 Der Wahrscheinlichkeitstensor \mathbf{P} ermöglicht die dreidimensionale Darstellung von Analytorientierungen. Oben: in isotroper Lösung ($P_x = P_y = P_z = 1/3$) kann er als Kugel illustriert werden. Unten: im Falle einer bevorzugten Orientierung ($P_x = P_y < P_z$), wie dies in Alignment-Medien der Fall ist, ist er als Rotationsellipsoid darstellbar.

Zur Beschreibung orientierter Analyten in anisotroper Umgebung entwickelten SAUPE und ENGLERT ein mathematisches Modell.^[73] Auf dessen Grundlage wurde in der RDC-basierten Strukturanalyse das mathematische Konzept des *Alignment-Tensors* aufgebaut. KRAMER publizierte 2004 eine didaktische Aufarbeitung der zugrundeliegenden Mathematik.^[74] Das Konzept des Alignment-Tensors soll im folgenden Abschnitt in seinen wesentlichen Kernpunkten vorgestellt werden. Für detaillierte Herleitungen wird ausdrücklich auf die Literatur verwiesen.^[74] Die dipolare Kopplung zwischen den Spins I und S ist abhängig vom Winkel der Kernverbindungsachse r_{IS} und dem Magnetfeld B_{eff} (vgl. Kapitel 2.1.2). Die Gesamtheit aller dipolaren Kopplungen eines Moleküls kann mit Hilfe des molekülfesten *Wahrscheinlichkeitstensors* \mathbf{P} repräsentiert werden (Abbildung 2.10). \mathbf{P} besteht aus drei Komponenten (P_x, P_y, P_z) und ist graphisch darstellbar. In isotroper Lösung sind alle Orientierungen gleich wahrscheinlich ($P_x = P_y = P_z = 1/3$), der Wahrscheinlichkeitstensor ist kugelsymmetrisch (Abbildung 2.10 oben). Im Falle einer bevorzugten Orientierung (Abbildung 2.10 unten) liegt ein Ellipsoid vor. Bei vollständiger Orientierung (Festkörper) gilt $P_x = P_y = 0$, $P_z = 1$ und der Wahrscheinlichkeitstensor wird zu einer Linie in Feldrichtung von B_0 reduziert (ohne Abbildung).

In der NMR-Literatur wird statt des *Wahrscheinlichkeitstensors* **P** der spurlose *Alignment-Tensor* **A** verwendet (Gleichung (5)):

$$\mathbf{A} = \mathbf{P} - \frac{1}{3} \mathbf{1} \quad (5)$$

1 Einheitsvektor

Während $P_x + P_y + P_z = 1$ gilt, ist die Summe der Alignment-Tensorkomponenten $A_x + A_y + A_z = 0$. Dieser Tensor kann nicht mehr als Ellipsoid dargestellt werden, da mindestens eine Komponente <0 ist (für alternative graphische Darstellungen siehe KRAMER^[74]). Der Alignment-Tensor ist durch fünf linear unabhängige RDCs exakt bestimmbar. Liegen mehr als fünf solcher Kopplungen vor ist das Gleichungssystem überbestimmt und es können mithilfe von Strukturmodellen Aussagen über die Qualität der gemessenen Kopplungen und den Strukturvorschlag gemacht werden.

Diese Aussagen gelten streng genommen nur für rigide Moleküle. Im Falle konformationeller Flexibilität muss das mathematische Modell erweitert werden. Hierzu wird ein Ensemble aller möglichen Konformere, gewichtet nach deren Population, in die Analyse mit einbezogen.^[75] Für jede nun mögliche Konformation muss ein eigener Tensor bestimmt werden (MCMT-Methodik: *multi conformer multi tensor*), für den wiederum mindestens fünf linear unabhängige RDCs benötigt werden. Dies limitiert die Anwendung der genannten Methode, da nur in wenigen Fällen eine ausreichende Anzahl an RDCs zur Verfügung steht. SUN *et al.* zeigten die erfolgreiche Anwendung des Prinzips am Beispiel des Fibrosterolsulfats **A 1** (Abbildung 2.11).^[76] In diesem Beispiel war die Struktur des untersuchten Moleküls weitestgehend bekannt,^[77] es galt die Absolutkonfigurationen dreier stereogener Zentren und das vorliegende Konformerensemble aufzuklären. Dies gelang durch vergleichende Untersuchungen von Ensemblepopulationen aller möglichen ($2^3 = 8$) Diastereomeren. Den theoretisch benötigten 24 RDCs (4 Konformere x 5+1 RDCs je Tensor) standen 44 experimentell bestimmte Kopplungen gegenüber. Es gelang die Relativkonfiguration der Asymmetriezentren, wie sie in der Abbildung gezeigt sind, zu bestimmen.

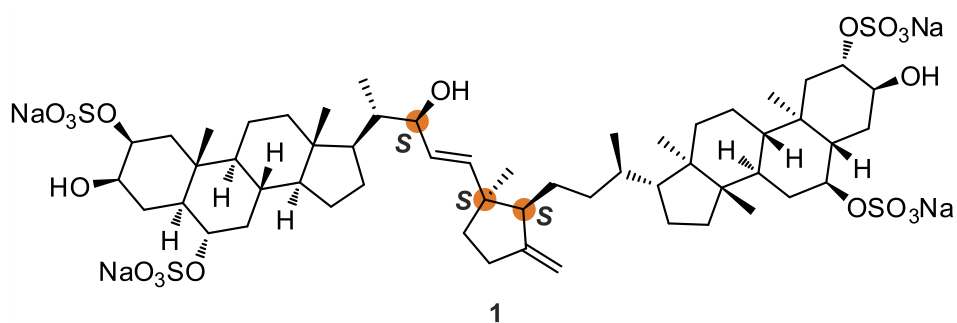


Abbildung 2.11 Die Struktur des Fibrosterolsulfats A **1** konnte unter anderem durch eine MCMT-RDC-Analyse aufgeklärt werden. Während die Absolut- und Relativkonfigurationen aller übrigen Zentren bereits durch vorangegangene Arbeiten bekannt war,^[77] konnten die drei unbekannten Absolutkonfigurationen (orange markiert) am die steroiden Einheiten verknüpfenden Molekülfragment durch einen MCMT-Ansatz bestimmt werden.^[76]

Die MCMT-Methode kann nur bei ausreichend großen Molekülen mit entsprechender Kopplungsanzahl zum Einsatz kommen. Eine Alternative stellt die MCST-Methode (*multi conformer single tensor*) dar. Hier werden ähnliche Orientierungen für alle betrachteten Konformere angenommen. Die Wechselwirkungen mit dem Alignment-Medium werden dann näherungsweise als gleich angenommen, was dieselbe Orientierung aller Konformer des Ensembles in Relation zu B_0 bedeutet. Stimmen die gemachten Annahmen in guter Näherung mit der Realität überein, so können mit dieser Methode zufriedenstellende Ergebnisse erreicht werden. THIELE zeigte dies am Fallbeispiel eines γ -Butyrolactons, welches sowohl mittels MCMT- als auch MCST-Methode beschrieben wurde.^[78] Beide Ansätze lieferten hierbei vergleichbare Aussagen über die bevorzugten Konformationen und deren Population im Ensemble. In einer vorangegangenen Publikation wurde das Konformerensemble hingegen durch eine gemittelte Übergangsstruktur zwischen den energieoptimierten Konformeren beschrieben (*single conformer single tensor*). Dies führte zu deutlich schlechteren Korrelationen.^[79]

2.3.2 Softwarebasierte Auswertung

Für die softwaregestützte Analyse von RDC-Daten stehen unterschiedliche Programme zur Verfügung, wie z.B. PALES^[80], MSpin-RDC^[81] oder RDC@hotFCHT^[82]. Während erstgenanntes für die RDC-Analyse in Biomakromolekülen konzipiert wurde, sind die beiden letztgenannten Programme speziell für die Untersuchung kleiner organischer Moleküle entwickelt worden. In der vorliegenden Dissertation wurde ausschließlich mit dem

RDC-Modul von hotFCHT gearbeitet. Die prinzipielle Vorgehensweise ist jedoch allen Programmen gleich.

Liegen für ein Molekül mehr als 5 linear unabhängige RDCs vor, so muss das überbestimmte Gleichungssystem des Alignment-Tensors gelöst werden. Dies geschieht mittels Singulärwertzerlegung (SVD = *singular value decomposition*). Für die Berechnung werden desweiteren die Koordinaten eines Modellmoleküls benötigt. Diese werden in der Regel durch quantenchemisch berechnete, energieoptimierte Konformationen oder durch z.B. via Röntgenstrukturanalyse gewonnene Daten zur Verfügung gestellt. Aus den gegebenen Input-Daten generiert eine geeignete Software (z.B. RDC@hotFCHT) nun den Alignment-Tensor, sowie eine lineare Regression experimenteller und zurückgerechneter RDCs (Abbildung 2.12).

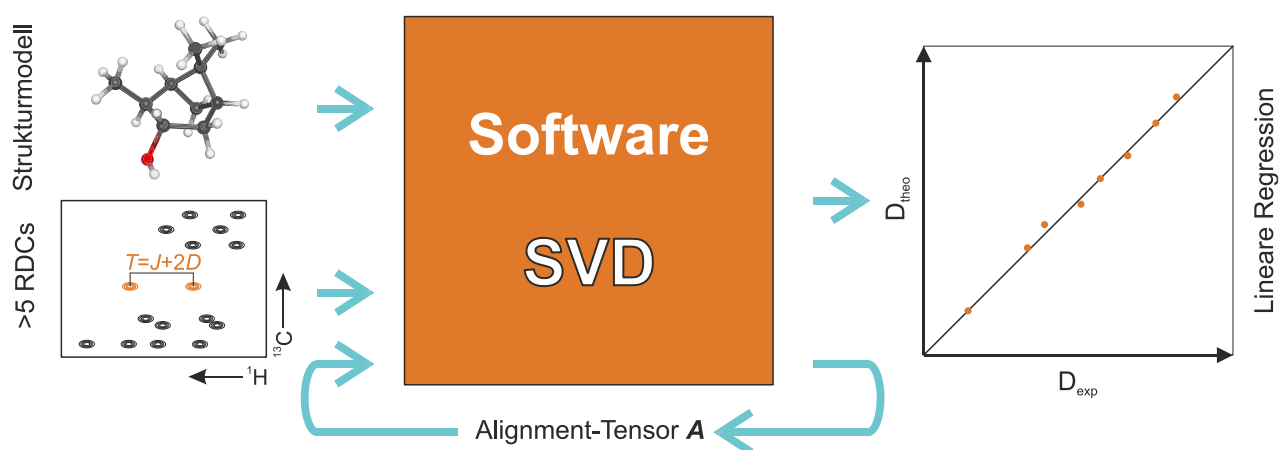


Abbildung 2.12 Fließbild zur computergestützten SVD-Analyse. Aus den experimentell bestimmten RDCs und einem geeigneten Strukturmodell wird der Alignment-Tensor berechnet. Dieser kann wiederum genutzt werden um theoretische RDCs zu errechnen. Die Korrelation zwischen theoretischen und experimentellen RDCs gibt Auskunft über die Güte des angenommenen Strukturvorschlags.

Zur Beurteilung der linearen Korrelation gibt RDC@hotFCHT unterschiedliche statistische Parameter an. Der Regressionskoeffizient nach PEARSON R bzw. R^2 ist ein Maß für den Grad des linearen Zusammenhangs der untersuchten Werte.^[83] Er kann Werte zwischen -1 und +1 (bzw. 0 und 1) annehmen. Für gute lineare Korrelationen werden Beträge nahe 1 erreicht. Die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung (**RMSD**: *root mean square deviation*) gibt an, in welchem Maße Messwerte vom durchschnittlichen Wert abweichen (Gleichung (6)). Je kleiner der RMSD-Wert ausfällt, desto geringer die Streuung vom Mittelwert:

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{n} \sum^n (D_{exp} - D_{calc})^2} \text{ Hz} \quad (6)$$

Allerdings muss der RMSD-Wert immer in Zusammenhang mit dem Mittelwert betrachtet werden. Dieser Umstand wird durch den nach CORNILESCU definierten Q-Faktor relativiert, der die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung durch die Wurzel der quadrierten Mittelwerte darstellt (Gleichung (7)).^[84] Auch hier gilt je kleiner Q, desto besser sind die Messwerte in linearen Zusammenhang mit den theoretischen RDCs zu bringen.

$$Q = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \sum^n (D_{exp} - D_{calc})^2}}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum^n D_{exp}^2}} \text{ Hz} \quad (7)$$

Der experimentelle Fehler wird durch den Wert χ mit einbezogen. Von der idealen linearen Korrelation, der Diagonale in Abbildung 2.12, abweichende Werte können bei entsprechend großem experimentellen Fehler noch immer zu einer guten Korrelation führen:

$$\chi = \sum^n \left(\frac{D_{exp} - D_{calc}}{\Delta D_{exp}} \right)^2 \quad (8)$$

Die mittels SVD-Analyse durchgeführte Berechnung des Alignment-Tensors und die lineare Korrelation mit theoretischen RDCs bedürfen einer kritischen Betrachtung. Gute Werte für die Regressionsparameter weisen auf eine Übereinstimmung der experimentellen RDCs mit dem Strukturmodell hin. Das Modell stammt jedoch aus Simulationen die selbst fehlerbehaftet sein könnten oder aus röntgenstrukturanalytischen Daten die eventuelle Dynamiken in Lösung nicht abbilden. Dieser Nachteil kann durch *model-free* Analysen umgangen werden, die ohne theoretisches Strukturmodell auskommen. Hierfür werden jedoch fünf linear unabhängige Alignment-Tensoren aus fünf orthogonalen Alignment-Medien benötigt. Bislang sind diese aber auf Biomakromoleküle beschränkt.^[85-90] Im Gegensatz zur problematischen Verifizierung kann die Falsifizierung eines Strukturvorschlags anhand schlechter linearer Regression jedoch ohne Einschränkungen vorgenommen werden.

Für die enantiodifferenzierende RDC-Strukturanalytik ist es von Nöten die Orientierung der spiegelbildlichen Analyten in chiraler Umgebung zu vergleichen. Hierzu wird der Winkel β zwischen den korrespondierenden fünfdimensionalen Alignment-Tensoren zur Beurteilung zu Rate gezogen. Maximale Enantiodifferenzierung ist bei senkrecht zueinander verlaufenden Tensoren erreicht ($\beta=90^\circ$). Weist das Alignment-Medium keine enantiodifferenzierenden Eigenschaften auf, verlaufen die Tensoren colinear ($\beta=0^\circ$). Oftmals wird anstatt β dessen generalisierter Cosinus (**GCB**-Wert; *generalized cosine beta*) angegeben:^[74, 91]

$$GCB = \frac{\sum_{ij} A_{ij}^{(1)} A_{ij}^{(2)}}{\sqrt{\sum_{ij} A_{ij}^{(1)2}} \sqrt{\sum_{ij} A_{ij}^{(2)2}}} = \frac{\langle A^{(1)} | A^{(2)} \rangle}{|A^{(1)}| |A^{(2)}|} \quad (9)$$

Entsprechend der trigonometrischen Funktion des Cosinus gilt maximale Enantiodifferenzierung für $GCB = 0$ (senkrechte Tensoren) und Kolinearität für $GCB = 1$.

2.4 Enantiodifferenzierende Alignment-Medien

Zur Messung (residualer) anisotroper NMR-Observablen ist es nötig die zu untersuchenden Analytmoleküle (partiell) zu orientieren. Dies wird mit sogenannten Alignment-Medien bewerkstelligt. Die ersten solcher Systeme wurden im Zuge der Strukturaufklärung von Biomakromolekülen entwickelt und basieren zumeist auf wasserlöslichen Medien.^[92-94] In der Strukturanalyse kleiner organischer Moleküle haben sich vor allem auf Flüssigkristallen (LLC = *lyotropic liquid crystal*) und gestreckten bzw. gestauchten Polymern (SAG = *strain induced alignment in a gel*) basierende Orientierungsmedien in organischen Lösungsmitteln etabliert.^[43, 45, 47] In den letzten Jahren sind eine Vielzahl solcher Medien entwickelt worden. Im Folgenden soll anhand ausgewählter Beispiele eine detaillierte Übersicht über die aktuell verfügbaren Alignment-Medien erarbeitet werden. Der Fokus liegt hierbei auf chiralen Orientierungsmedien die potentiell zur Differenzierung von Enantiomeren befähigt sind.

2.4.1 Flüssigkristalline Alignment-Medien

Flüssigkristalline Medien vereinen die Orientierungsfernordnung von Festkörpern (eingeschränkte Rotation) mit der fehlenden Positionsfernordnung isotroper Flüssigkeiten (freie Translation) (Abbildung 2.13). Daraus resultiert eine Vorzugsorientierung, beschrieben durch den Direktor n , die auf Analytmoleküle übertragbar ist.

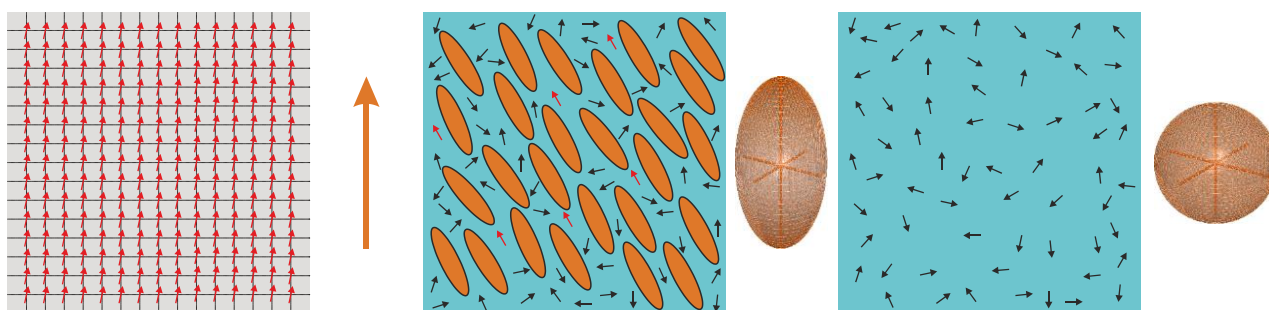


Abbildung 2.13 Prinzip des *weak alignment* in flüssigkristallinen Phasen. Links: Im Festkörper sind alle Analytmoleküle in eine Vorzugsrichtung orientiert, $P_x = P_y = 0$; $P_z = 1$. Mitte: Im Flüssigkristall orientieren sich die Analytmoleküle an den Mesogenen und erfahren eine Vorzugsorientierung (rote Pfeile; ellipsoider Wahrscheinlichkeitstensor). Rechts: In isotroper Lösung sind alle Analytorientierungen gleich wahrscheinlich und im zeitlichen Mittel gleich populiert (sphärischer Wahrscheinlichkeitstensor).

In Flüssigkristallen herrschen ein- bzw. zweidimensionale Vorzugsorientierungen. Der Grad der Orientierung ist über den Ordnungsparameter S (Gleichung (10)) quantifizierbar.^[95] Von *weak alignment* wird gesprochen wenn $10^{-4} < S < 10^{-3}$ gilt.

$$S = \left\langle \frac{3 \cdot \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle \quad (10)$$

θ bezeichnet den Winkel den die Längsachse eines Mesogens mit dem Direktor n bildet, welcher die Vorzugsorientierung des Ensembles beschreibt. Die eckigen Klammern geben das statistische zeitliche Mittel über das Ensemble von Mesogenen an. Im Festkörper gilt $S = 1$, in isotropen Lösungen $S = 0$.

Die LLC-bildenden Strukturen werden Mesogene genannt und zeigen in der Regel stäbchenförmige oder diskotische Geometrien. Man unterscheidet zwischen thermotropen und lyotropen Flüssigkristallen, diese können verschiedene Phasenmorphologien annehmen, die sich in ihrem Ordnungsgrad unterscheiden. Eine Unterteilung erfolgt hierbei in die drei Grundtypen nematische, cholesterische und smektische LLC-Phasen.^[96] Den geringsten Orientierungsgrad weisen nematische Flüssigkristalle auf. Diese sind somit prädestiniert für den Einsatz als *weak alignment* Orientierungsmedium.

Thermotrope Flüssigkristalle als NMR-Lösungsmittel sind seit Jahrzehnten bekannt.^[73, 97] Aufgrund der relativ starken Orientierung resultieren dipolare Kopplungen in der Größenordnung mehrerer kHz, was die Interpretation und Auswertung äußerst anspruchsvoll macht. Dieser Nachteil wurde durch das Aufkommen schwach orientierender lyotroper Flüssigkristalle überwunden.^[98, 99] Allerdings bringen diese einen systemimmanenten Nachteil in Form einer minimalen Mesogenkonzentration (kritische Konzentration, c_{krit}) mit sich. Die Orientierungsstärke ist somit nicht vollständig skalierbar, vielmehr resultiert aus der c_{krit} eine minimale Orientierungsinduzierung, die für einige Analyt-LLC-Paare bereits zu stark ausfällt.

2.4.1.1 Helikal-chirale Homopolypeptide

Die ersten breit anwendbaren Alignment-Medien zur Untersuchung chiraler Substanzen stellen die Homopolypeptide **PBLG** (*Poly*(γ -benzyl-L-glutamat, ***poly-2***),^[100] **PELG** (*Poly*(γ -ethyl-L-glutamat, ***poly-3***)^[101] und **PCBLL** (*Poly*(ϵ -carbobenzyloxy-L-lysine, ***poly-4***)^[101] dar (Abbildung 2.14).

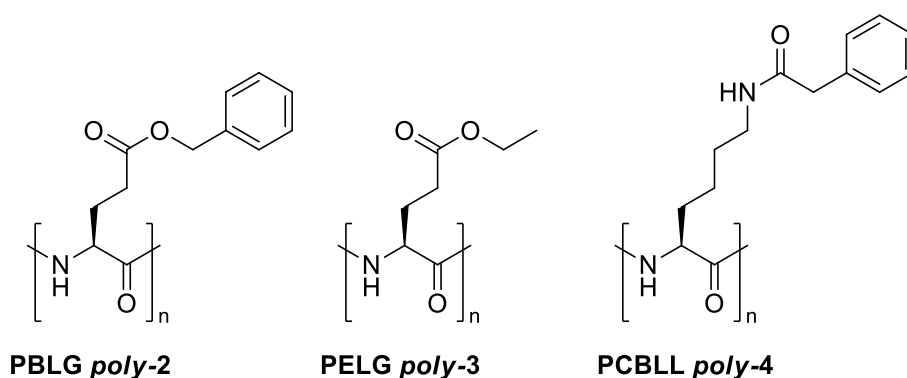


Abbildung 2.14 PBLG ***poly-2*** (*Poly*(γ -benzyl-L-glutamat)), PELG ***poly-3*** (*Poly*(γ -ethyl-L-glutamat) und PCBLL ***poly-4*** (*Poly*(ϵ -carbobenzyloxy-L-lysine) bilden in organischen Lösungsmitteln helikal chirale Sekundärstrukturen aus und dienen als enantiodifferenzierende Alignment-Medien.^[100, 101]

Die Gruppen um COURTIEU und LESOT zeigten erfolgreich, dass sich flüssigkristalline Proben dieser Homopolypeptide zur Differenzierung von Enantiomeren nutzen lassen.^[102, 103] Zunächst beschränkte sich die Enantiodifferenzierung auf die Quantifizierung des Enantiomerenüberschusses durch Unterschiede in den chemischen Verschiebungen in protonenentkoppelten ^2H -NMR-Spektren deuteriumangereicherter Verbindungen.^[104] Später gelang dies auch für ^2H und ^{13}C bei natürlicher Häufigkeit.^[105, 106] Die Analyten mussten aber zunächst funktionelle Gruppen wie Amine, Alkohole, Carbonsäurederivate und Halogenide aufweisen.^[107] Später konnten auch Kohlenwasserstoffe enantiomerendifferenzierend untersucht werden.^[108] Die Bandbreite kompatibler Analyten übersteigt damit deutlich die der klassischen Shift-Reagenzien^[39, 40] und Derivatisierungsagentien.^[38]

THIELE und BERGER nutzten PBLG^[109] und PELG^[110] zur RDC-basierten Zuordnung diastereotoper Protonen in Strychnin.^[109, 110] Der Arbeitsgruppe um THIELE gelang es die Qualität der erhaltenen anisotropen NMR-Spektren durch Verwendung von **HMW-PBLG** (*high molecular weight*) gegenüber kommerziell erhältlichem **LMW-PBLG** (*low molecular weight*) zu verbessern.^[111] Hiermit einhergehend konnte die Herabsetzung der kritischen Konzentration

und die damit verbundene Verringerung der induzierten Orientierungsstärke beobachtet werden. Dies erweitert das Spektrum um kompatible Analyten, die im niedermolekularen PBLG zu stark orientiert werden. Selbiges wurde für PELG erreicht.^[112] Durch die Verwendung polarer Additive konnte die Bandbreite kompatibler funktioneller Gruppen ebenfalls erweitert werden.^[113]

Kürzlich zeigte die Arbeitsgruppe von THIELE die enantiodifferenzierenden Eigenschaften diastereomorpher Polyglutamate, **PSMBLG** (*Poly*(γ -S-2-methylbutyl-L-glutamat, **poly-5**) und **PSMBLG** (*Poly*(γ -S-2-methylbutyl-D-glutamat, **poly-ent-5**) (Abbildung 2.15a).^[114] Hierbei wurden interessante *matched/mismatched*-Konstellationen der beiden Chiralitätszentren bezüglich der RDC-Analyse enantiomerenreiner Analyten beschrieben. Die enantiomorphen PBLG-Konstitutionsisomere **PPLA** (*Poly*(β -phenethyl-L-aspartat, **poly-6**) und **PPDA** (*Poly*(β -phenethyl-L-aspartat, **poly-ent-6**) zeigen temperatursensitive Helixgangrichtungen (Abbildung 2.15b).^[115] Die Polyaspartate zeigen eine bessere Enantiodifferenzierung ausgewählter Analyten als glutamatbasierte Systeme.

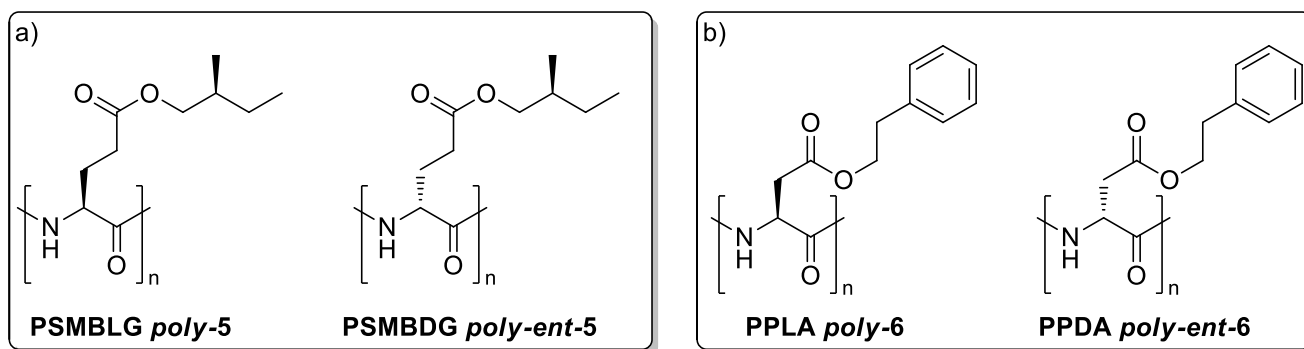


Abbildung 2.15 Diastereomorphe Polypeptide PSMBLG **poly-5** und PSMBLG **poly-ent-5**.^[114] Thermoresponsive Polypeptide PPLA **poly-6** und PPDA **poly-ent-6**.^[115]

Um ein besseres Verständnis der Orientierung von Analyten in Homopolypeptidphasen zu erlangen, untersuchte LESOT **Mischphasen aus PBLG/PCBLL**.^[116, 117] Hierzu wurde ein kinetisches Modell für thermotrope Mischkristalle^[118-120] weiterentwickelt, welches im Folgenden näher erläutert werden soll:^[117] Ein (Misch)-Flüssigkristall kann als periodisches Ensemble hexagonaler Einheitszellen mit einer endlichen Anzahl darin befindlicher Moleküle (Polypeptid, Lösungsmittel, Analyt) interpretiert werden (Abbildung 2.16). In erster Näherung wird angenommen dass Analyt- bzw. Lösungsmittelmoleküle nur mit einer Polymerkette zeitgleich wechselwirken können. Es wird zwischen zwei Fällen unterschieden:

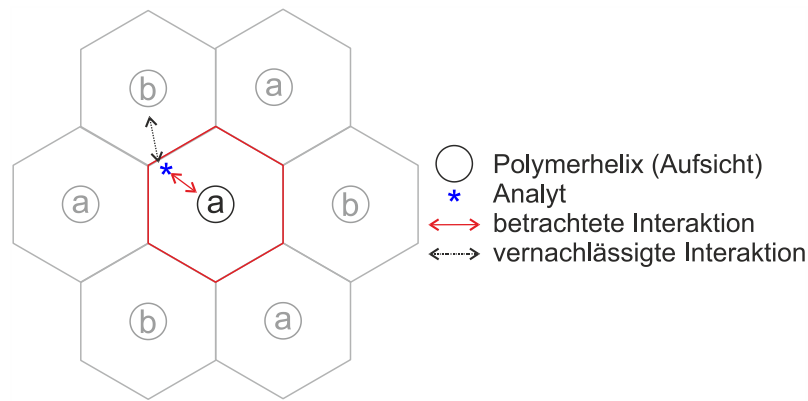


Abbildung 2.16 Graphische Darstellung der hexagonalen Einheitszellen zur Beschreibung einer flüssigkristallinen Mischphase. Die Polypeptide besitzen keine Positionsfernordnung und sind zufällig verteilt. Abbildung reproduziert nach LESOT.^[117]

- 1) Verteilung der Analytmoleküle entsprechend des Molenbruchs der Polypeptide
- 2) abweichende Affinität gegenüber den Polypeptiden und erhöhte Analytkonzentration in Gegenwart eines der Polymere

Den Analyt-Polypeptid-Wechselwirkungen können diverse Mechanismen zu Grunde liegen (van der Waals, π - π -Stacking, elektrostatische Interaktionen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, geometrische Faktoren etc.). Zum Molenbruch der Polypeptide abweichende Analytverteilungen treten nur dann auf, wenn unterschiedliche Wechselwirkungen vorliegen. Aus diesem Grund müssen solche Systeme untersucht werden, die polare Analyten in Mischkristallen aus Homopolypeptiden unterschiedlich polarer Seitenketten enthalten (z.B. PBLG/PCBLL).

Mit Hilfe eines kinetischen Modells konnte LESOT die Präferenz diverser Analytmoleküle gegenüber den unterschiedlich polaren Polypeptiden quantifizieren. Darüber hinaus gelang es im Fallbeispiel die Spektrenqualität hinsichtlich Linienbreite und Signal-Rausch-Verhältnis im Mischkristall gegenüber den Reinkristallen zu verbessern. Simultan wurde hierbei eine verbesserte Enantiodifferenzierung erzielt.^[117] Diese Ergebnisse deuten auf das enorme Potential flüssigkristalliner Mischphasen als Alignment-Medium hin.

2.4.1.2 Helikal-chirale Polymere auf Basis synthetischer Polymere im AK REGGELIN

In den letzten Jahren wurden einige interessante Systeme für den Einsatz als Orientierungsmedium vorgestellt, die sich alle am helikal-chiralen Strukturmotiv der Polypeptide orientieren.

REGGELIN entwickelte das helikal-chirale **PPEMG** (*Poly*-(*N*-methyl-*N'*-(*R*)-1-phenylethyl)guanidine, **poly-7**; Abbildung 2.17).^[121] Die kritische Konzentration des PPEMG in CDCl₃ beträgt 18.7% und ist damit vergleichsweise hoch ($c_{\text{krit, HMW-PBLG}} = 6\%$). Die Isomere des IPC **8** werden relativ stark orientiert, was sich in relativ breiten Linien im ω_1 -entkoppelten HSQC^[67] äußert. Es können dennoch alle $^1D_{CH}$ -Kopplungen erhalten werden. PPEMG **poly-7** zeigt ein verbessertes enantiodifferenzierendes Verhalten für IPC gegenüber PBLG **poly-2**.

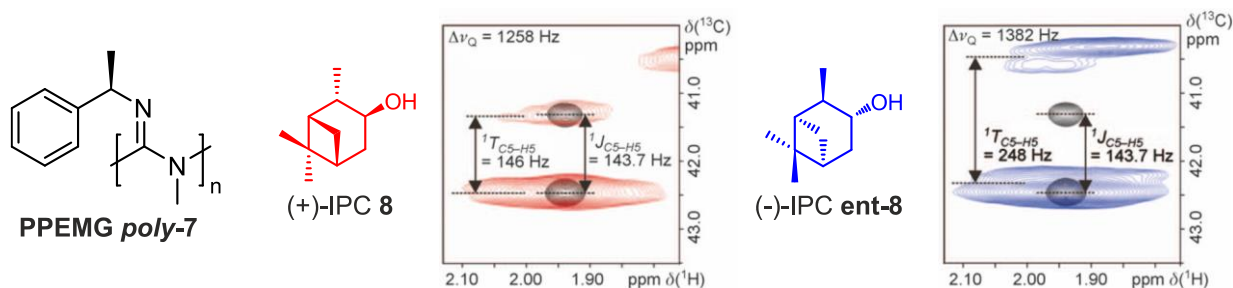


Abbildung 2.17 PPEMG **poly-7** zeigt in CDCl₃ eine bessere Enantiodifferenzierung von IPC als PBLG. Die erhaltenen Signale im ω_1 -entkoppelten HSQC-Spektrum sind jedoch relativ breit, eine direkte Konsequenz aus der hohen kritischen Konzentration.^[121]

Die guten enantiomerendifferenzierenden Eigenschaften des PPEMG **poly-7** motivierten die Suche nach weiteren synthetischen helikal-chiralen Polymeren für den Einsatz als Orientierungsmedium. Besonders geeignet schienen hierfür Polymere mit Aminosäuren in der Seitenkette.

NOLTE und NOVAK zeigten dass aliphatische Isocyanide stabile, uniforme Helices ausbilden können.^[122-126] Weitere Arbeiten zeigten dass die Helix in peptidischen Isocyaniden über Wasserstoffbrücken stabilisiert wird.^[127, 128] Im Jahr 2006 kombinierte YASHIMA diese Erkenntnisse und stellte eine temperatur- und solventsensitive Polymerisation chiraler Phenylisocyanide vor (Abbildung 2.18).^[129] Die mittels eines achiralen Ni(II)-Katalysators synthetisierten Polymere weisen eine uniforme Helixgängigkeit auf, der Drehsinn hängt hierbei von den gewählten Reaktionsbedingungen ab. Die Autoren postulierten

unterschiedlich polare Einflüsse der Lösungsmittel auf das helixstabilisierende Wasserstoffbrückennetzwerk. Besonders eindrucksvoll konnte im Zuge der Untersuchung der neuartigen Poly(phenylisonitrile) (PIN) die Helixgängigkeit durch Kombination von CD-Spektroskopie mit AFM (*atomic force microscopy*) bestimmt werden.

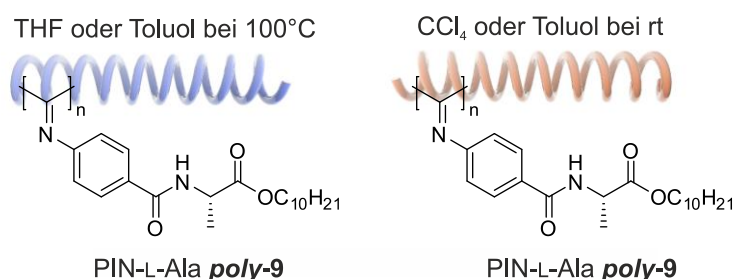


Abbildung 2.18 Das L-Alaninbasierte Poly(phenylisonitril) **PIN-L-Ala *poly-9*** bildet wasserstoffbrückenbasierte, uniforme Helices. Die Gangrichtung ist hierbei abhängig von den gewählten Polymerisationsbedingungen.^[129]

Die Eignung von **PIN-L-Ala *poly-9*** als Alignment-Medium wurde schließlich 2012 von BERGER am Beispiel des Strychnins belegt.^[130] In einer flüssigkristallinen Phase aus *poly-9* in CDCl₃ wurden *gated decoupled* ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen. Es konnte eine ausreichende Anzahl an RDCs im Größenordnungsbereich von 40 Hz bestimmt werden. Die Korrelation der experimentellen Kopplungen mit den via SVD-Analyse kalkulierten Werten verlief zufriedenstellend. Allerdings wurde keine Aussage über das enantiodifferenzierende Potential der Poly(phenylisonitrile) getroffen.

Die Arbeitsgruppe von REGGELIN konnte mittlerweile die Kompatibilität von **PIN-Ala *poly-9*** mit diversen funktionellen Gruppen zeigen (Abbildung 2.19).^[131, 132] Zudem wurde mit dem Valin-basierten **PIN-Val *poly-10*** ein weiteres Alignment-Medium in dieser Stoffklasse entwickelt. Mit wenigen Ausnahmen werden zahlreiche, unterschiedliche funktionelle Gruppen tragende Analyten orientiert. Die stärkste Enantiodifferenzierung wird für Alkohole beobachtet. PIN-L-Ala orientiert aber auch Ketone und bestimmte Kohlenwasserstoffe in zufriedenstellender Enantiodifferenzierung.

Besonders interessant ist die Verwendung von PIN-L-Ala *poly-9* als Biphasen-System zur enantiomerendifferenzierenden Untersuchung von IPC.^[133] Im Rahmen der Etablierung orts aufgelöster CLIP-HSQC-Spektren wurde eine solche Probe zu Demonstrationszwecken genutzt (vgl. Kapitel 2.2.2.2).

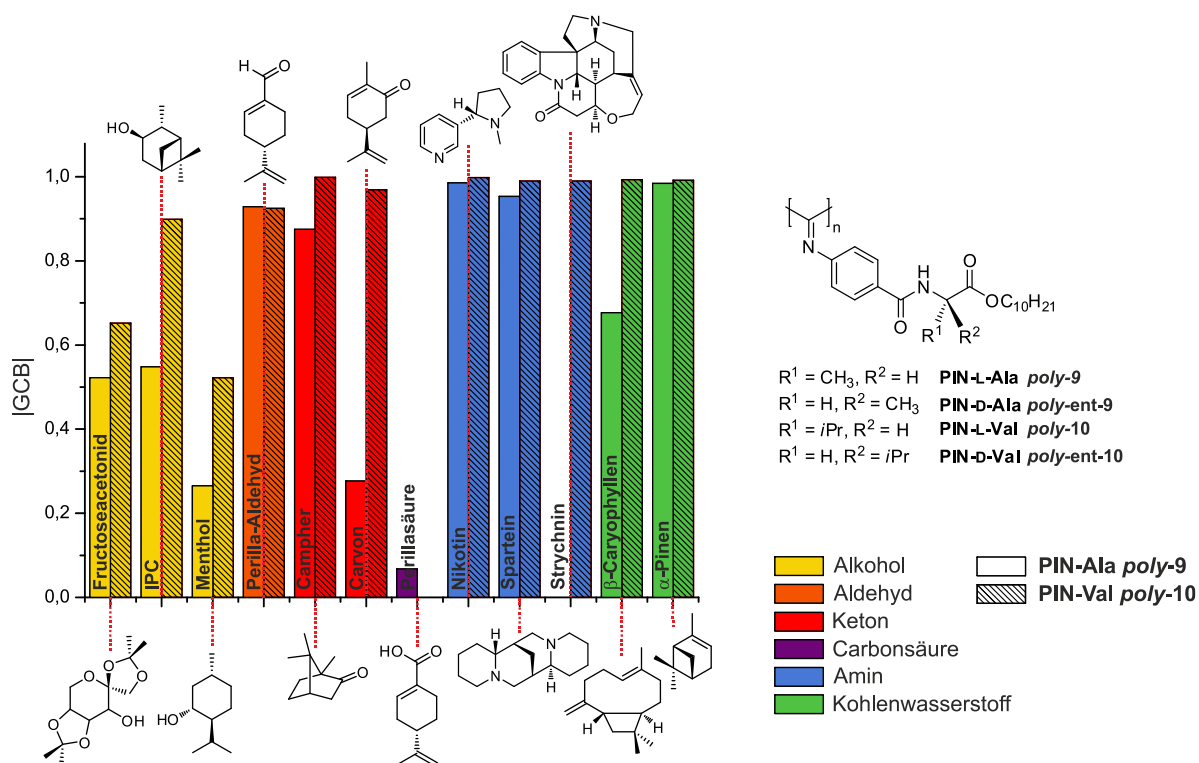


Abbildung 2.19 Im Arbeitskreis REGGELIN entwickelte helikal-chirale Poly(isonitrile) **PIN-Ala *poly-9*** und **PIN-Val *poly-10***. Die funktionelle Gruppen-Toleranz von flüssigkristallinen Alignment-Medien dieser Polymere reicht – mit Ausnahmen – von Kohlenwasserstoffen bis zu Carbonsäuren.^[131, 132]

Im Jahr 2005 war es wiederum YASHIMA, der mit den enantiomorphen, Alanin-basierten Poly(phenylacetylenen) **PPA-L-Ala/PPA-D-Ala *poly-11/poly-ent-11*** eine dynamische, cis-transoidale, flüssigkristallbildende Polymerklasse vorstellte (Abbildung 2.20).^[134] Der Helixdrehsinn ist hierbei lösungsmittelabhängig, so weist **PPA-L-Ala *poly-11*** beispielsweise in Chloroform und THF entgegengesetzte CD-Signale als zum Beispiel in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol auf.^[135]

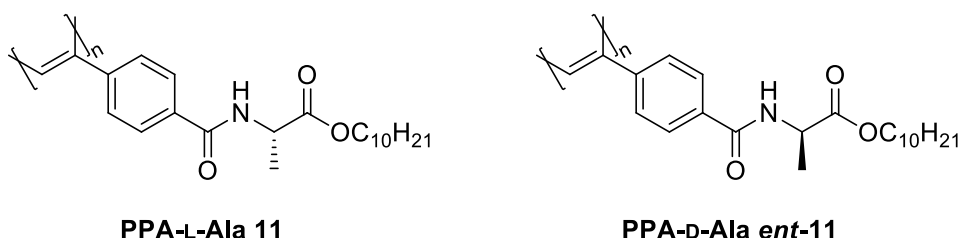


Abbildung 2.20 Die auf Alanin basierenden Poly(phenylacetylene) **PPA-L-Ala** und **PPA-D-Ala *poly-11/poly-ent-11*** bilden in organischen Lösungsmitteln helikal-chirale Strukturen aus. Sie eignen sich auch für die Herstellung flüssigkristalliner Medien.^[134, 135]

Die helikale Struktur wurde wiederum durch AFM-Aufnahmen bestätigt, unterstützt durch Röntgendiffraktion orientierter flüssigkristalliner Polymerfilme.^[136] Es gelang zudem die Helixinversion oberflächengebundener PPAs durch wechselnde Bedampfung mit THF und Benzol per AFM zu beobachten.^[137]

Im Jahr 2012 publizierten REGGELIN und BERGER unabhängig voneinander die erfolgreiche Anwendung von PPAs als Alignment-Medium.^[50, 52] BERGER verwendete hierzu das ursprüngliche Alanin-basierte Polymer **poly-11** von YASHIMA, um zunächst Strychnin in einer CDCl₃-LLC-Phase zu untersuchen. Die aus dem *gated decoupled* ¹³C-Spektrum erhaltenen RDCs sind zwar kleiner als im Falle von **PIN-L-Ala poly-9**,^[130] die lineare Korrelation mit den theoretischen Kopplungen aber besser. Zudem wurden erste Hinweise auf das enantiodiskriminierende Potential dieser Polymerklasse erhalten.^[52]

Im Arbeitskreis REGGELIN wurde eine Vielzahl von Poly(phenylacetylenen) zum Einsatz als Alignment-Medium in LLC-Phasen entwickelt (Abbildung 2.21).^[49-51, 138-141]

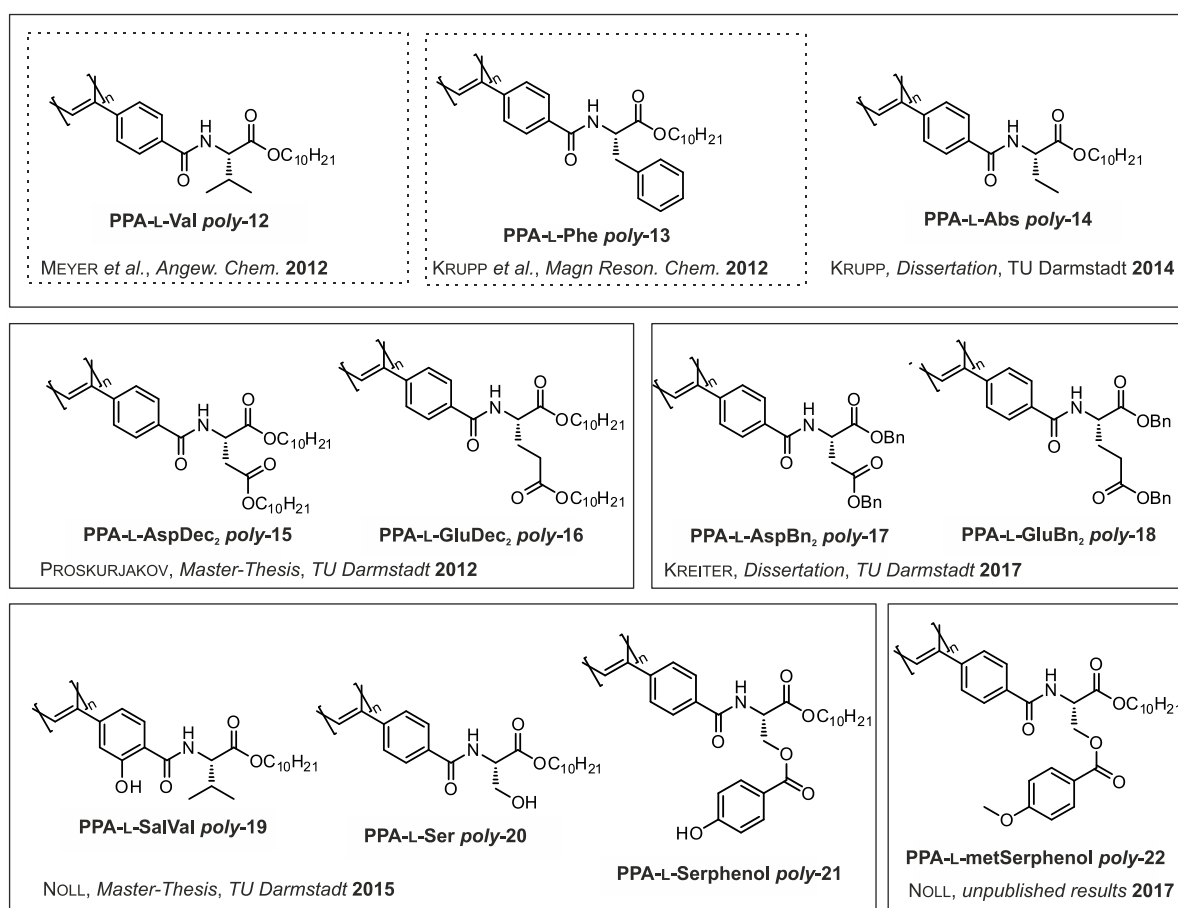


Abbildung 2.21 Im Arbeitskreis REGGELIN sind eine Vielzahl LLC-bildender Poly(phenylacetylene) charakterisiert worden.^[49-51, 138-141]

Per Rh/Et₃N-Katalyse^[134] synthetisiertes PPA-Val *poly-12* bildet in CDCl₃ helikal-chirale Flüssigkristalle aus. Die Spektrenqualität ist den von HMW-PBLG *poly-2* und PPEMG *poly-7* überlegen und die enantiodifferenzierenden Eigenschaften bis zum heutigen Zeitpunkt unübertroffen (am Bsp. von IPC **8**).^[50] In einer breit angelegten Studie konnte die Kompatibilität dieses Polymers mit diversen funktionellen Gruppen gezeigt werden (Abbildung 2.22).^[49]

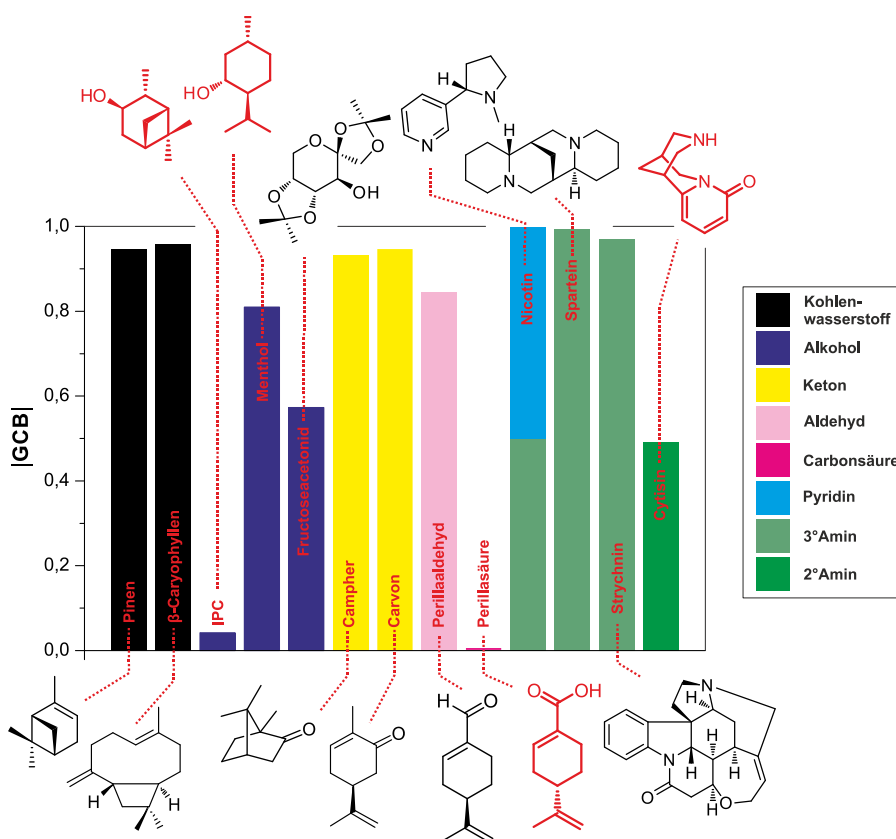


Abbildung 2.22 GCB-Balkendiagramm der im Rahmen einer Breitbandstudie für PPA-Val *poly-12* in der Dissertation von A.KRUPP untersuchten Analyten. Die rot markierten Verbindungen scheinen aufgrund ihres Wasserstoffbrückendonorcharakters besonders gut differenzierbar zu sein. Abbildung entnommen aus Literatur.^[49]

Die flüssigkristallinen Phasen von PPA-Phe *poly-20* zeigen ein thermoresponsives Verhalten und orientieren die Enantiomere des IPC **8** in Abhängigkeit der Temperatur unterschiedlich.^[51] Auch hier werden die IPC-Enantiomere verglichen mit PBLG stärker differenziert.

Auch das auf einer nicht-kanonischen Aminosäure basierende PPA-Abs *poly-14* zeigt sehr gute Eigenschaften hinsichtlich der Enantiodifferenzierung von IPC. Diese schlägt sich schon in der Größe der extrahierten Kopplungen nieder, die im Falle von (-)-IPC deutlich größer

sind. Die enantiodiskriminierende Orientierung zeigt sich auch an der entgegengesetzten Multiplettaufspaltung von Methylenprotonen in IPC (Abbildung 2.23).^[49]

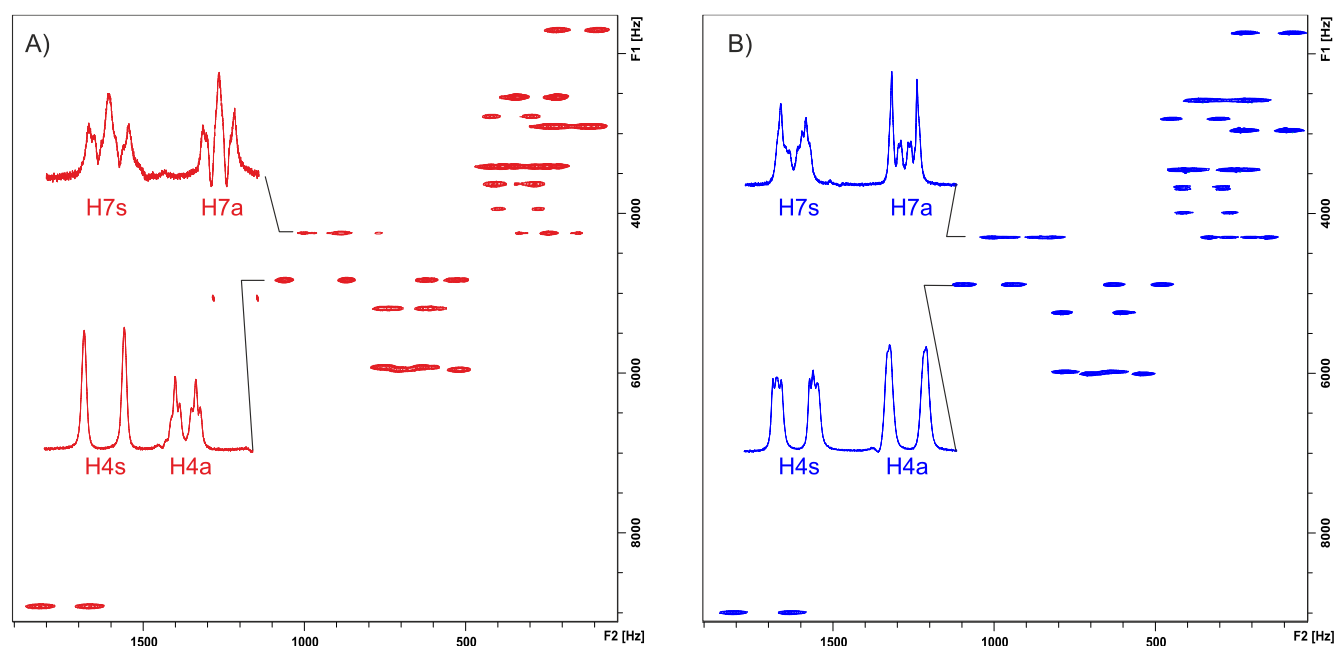


Abbildung 2.23 HSQC-CLIP-Spektren von (+)-IPC (rot) und (-)-IPC in PPA-L-Abs *poly-14*. Die Signalformen der beiden Methylengruppen geben bereits Hinweise auf enantiodiskriminierendes Verhalten. Abbildung entnommen aus Literatur.^[49]

Die auf Asparaginsäure- und Glutaminsäure-basierenden Alignment-Medien **PPA-AspDec₂ *poly-15*** und **PPA-GluDec₂ *poly-16*** zeigen sehr starke enantiodifferenzierende Eigenschaften hinsichtlich der Orientierung von IPC.^[140] Beim Vergleich verschiedener Proben fallen aber recht deutliche Schwankungen im Orientierungsverhalten auf. Dies wurde auf das schwer reproduzierbare Rh/Et₃N-Polymerisationsprotokoll^[134] zurückgeführt, das aufgrund der rasch einsetzenden Vergelung zu breiten Molekulargewichtsverteilungen führt. Ähnliche Probleme bei der Reproduzierbarkeit der Orientierungseigenschaften zeigten sich später auch für unterschiedliche Chargen des **PPA-Val *poly-12***.^[142]

In einer weiterführenden Arbeit wurde am Beispiel von **PPA-Val *poly-12*** ein neues Syntheseprotokoll für PPAs erarbeitet, welches eine kontrollierbare Reaktion in verdünnter Lösung unter Verwendung eines Rh-TPV-Initiators beinhaltet.^[141] Es können große Mengen PPA bei sehr guter Reproduzierbarkeit und enger Kettenlängenverteilung hergestellt werden. Zudem wurden Asparaginsäure- und Glutaminsäure basierte Alignment-Medien entwickelt, die statt der Alkylkette einen Benzylrest tragen. **PPA-AspBn₂ *poly-17*** und **PPA-GluBn₂ *poly-18*** zeigen eine sehr gute Differenzierung für die Enantiomere des IPC. Interessanterweise

zeigte sich, dass **PPA-Phe *poly-20*** keinerlei thermoresponsives Verhalten mehr zeigt, wenn die Polymerisation mit dem Rh-TPV-System erfolgte. Dies hängt mutmaßlich mit der engeren Kettenlängenverteilung zusammen, die einen temperaturinduzierten Phasenübergang der Mesogene verhindert.

Die oben erwähnte Breitbandstudie am **PPA-Val *poly-12*** zeigte vor allem für solche Analyten sehr gute enantiodifferenzierende Eigenschaften, die Wasserstoffbrücken-Donoren aufweisen. Hierauf aufbauend wurden Versuche unternommen, Wasserstoffbrücken-Donoren in das Polymer einzubauen. Hiervon erhoffte man sich eine verbesserte Enantiodifferenzierung von Wasserstoffbrückenakzeptoren, wie tertiäre Amine oder Ketone.

Das von **PPA-Val *poly-12*** abgeleitete und auf Salicylsäure basierende **PPA-SalVal *poly-19*** zeigte zwar nur marginale Enantiodifferenzierung bezüglich IPC, jedoch eine leichte Verbesserung für die Differenzierung der Campher-Enantiomere.^[139] Auch das von Serin abgeleitete **PPA-Ser *poly-20*** zeigt lediglich geringe enantiodifferenzierende Eigenschaften. Die chemische Modifikation des Polymers, **PPA-Ser *poly-20***, zeigte jedoch das vorhandene enantiodifferenzierende Potential Serin-basierter PPAs. Entgegen den übrigen PPAs bildet **PPA-Serphenol *poly-21*** aufgrund unzureichender Löslichkeit keine LLC-Phasen in CDCl₃ aus, wohl aber in THF-d₈. Zwar wurden für den heterochiralen Vergleich der IPC-Enantiomere nur mäßige Differenzierungen erreicht. Die Untersuchung der Campher-Enantiomere zeigt jedoch einen stark enantiodifferenzierenden Charakter.^[139]

Die gegenüber **PPA-Serphenol *poly-21*** statt der freien OH-Gruppe eine Methoxy-Funktionalität tragende Modifikation **PPA-metSerphenol *poly-22*** vereint die hervorragenden enantiodifferenzierenden Eigenschaften von ***poly-21*** bezüglich Campher mit der Möglichkeit CDCl₃ als Lösungsmittel zu verwenden.^[138]

Außer der hier dargestellten Modifikation der Aminosäure wurden im AK REGGELIN Bestrebungen unternommen, die sehr guten enantiodifferenzierenden Eigenschaften von **PPA-Val *poly-12*** auf andere Medien zu übertragen. TAN und GRIESINGER stellten Graphenoxid GO als D₂O/DMSO-kompatibles LLC-Orientierungsmedium vor.^[143] GO bildet aufgrund der diskotischen Mesogenform flüssigkristalline Schichtstrukturen aus, zwischen denen Analytmoleküle partiell orientiert werden. Kürzlich gelang es die Alignment-Eigenschaften durch *grafting-onto*-Polymerisation von Trifluorethylmethacrylat (TFEMA) auf GO zu verbessern, GO-g-TFEMA bildet stabile LLC-Phasen in reinem DMSO.^[144] Ähnliche Versuche der kovalenten Anbindung von **PPA-Val *poly-12*** wurden auch im AK REGGELIN unternommen, bislang leider ohne Erfolg.^[145]

2.4.1.3 Supramolekulare helikal-chirale Alignment-Medien

Kürzlich stellte THIELE eine Alternative zu den polymeren Orientierungsmedien vor.^[146] Benzoltricarboxamide (BTA, Abbildung 2.24) bilden durch Wasserstoffbrücken und π - π -Stacking stabilisierte supramolekulare helikale Überstrukturen aus. Es gelang erstmals eine lyotrop flüssigkristalline Phase aus BTAs in organischen Lösungsmitteln (CDCl_3 , CCl_4) zu erzeugen. Durch die Anwendung des *sergeant and soldier*-Prinzips können chirale LLCs präpariert werden (SaS-LLC). Der Grad an induzierter Chiralität ist durch das gewählte Verhältnis von **23**/**24** frei skalierbar. Der größte Vorteil der BTA-basierten LLCs stellt die effiziente Syntheseroute (jeweils eine Stufe) gegenüber den aufwändigen Präparationen der polymeren LLCs dar. Dem gegenüber stehen relativ hohe kritische Konzentrationen, die zum Erreichen des flüssigkristallinen Zustands benötigt werden, was relativ breite Analyt-Signale im NMR-Spektrum zur Folge hat. Zudem konnten bislang lediglich Kohlenwasserstoffe mit eher mäßiger Enantiodifferenzierung charakterisiert werden, polare Analyten werden zu stark orientiert. Nichtsdestotrotz stellen supramolekulare Alignment-Medien aufgrund diverser Vorteile gegenüber den polymeren Analoga eine äußerst interessante Alternative dar. Vorausgesetzt ist jedoch eine Optimierung des Systems welche enantiodifferenzierende RDC-Strukturanalysen für eine Vielzahl von Analyten unterschiedlicher Funktionalitäten ermöglicht.

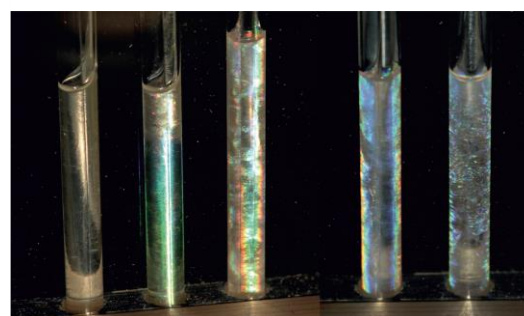
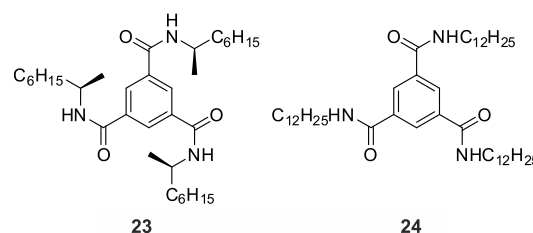


Abbildung 2.24 Die Benzotricarboxamide (BTA) **23** und **24** (oben) bilden supramolekulare *sergeant and soldiers*-LLCs (SaS-LLC) in CHCl_3 und CCl_4 aus. Die flüssigkristallinen Proben zeigen typische Doppelbrechung (unten). Abbildung reproduziert (oben) bzw. entnommen (unten) aus LEYENDECKER *et al.*

2.4.2 Polymergele

Neben den lyotrop flüssigkristallinen Phasen haben sich vor allem gestreckte bzw. gestauchte Polymergele (SAG = *strain induced alignment in a gel*; Abbildung 2.25) als schwach orientierende Medien in der NMR-Spektroskopie durchgesetzt. Das Prinzip beruht auf einem zweiphasigen Quellprozess (Abbildung 2.25). Zunächst quillt das Polymernetzwerk in geeignetem Lösungsmittel isotrop auf. Sind die Glaswände des NMR-Röhrchens erreicht, aber der Gleichgewichtszustand noch nicht, quillt das Gel uniaxial weiter. Die vormals sphärischen Kavitäten weisen nun einen prolaten Charakter auf und können Analyten anisotrop orientieren.

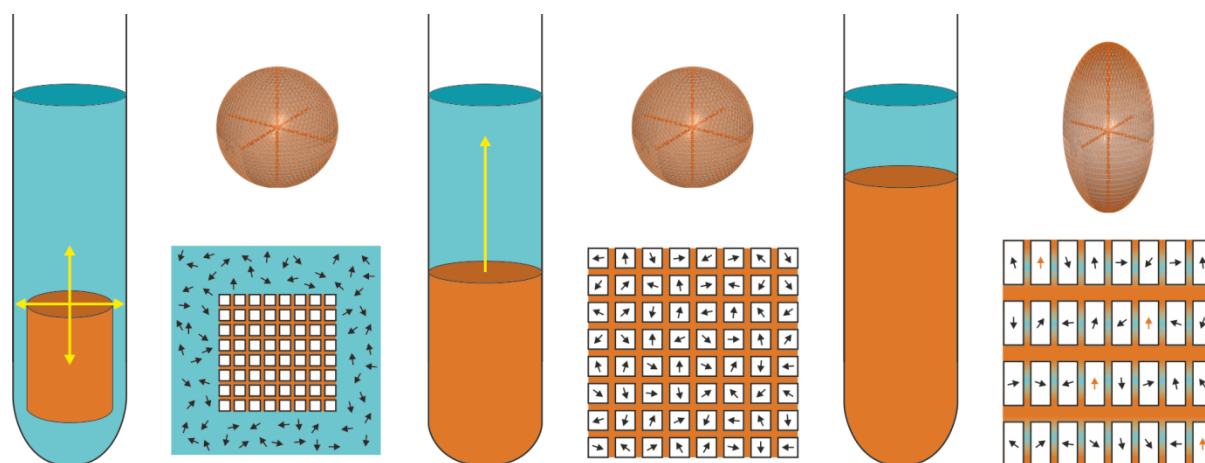


Abbildung 2.25 Prinzip des *strain induced alignment in a gel* (SAG). Links: ein quervernetztes Polymersäckchen wird in eine isotrope Lösung des Analyten (schwarze Pfeile; sphärischer Wahrscheinlichkeitstensor) eingebracht und beginnt gleichmäßig in alle Raumrichtungen zu quellen. Mitte: Die Glaswandung ist erreicht, das Gel beginnt uniaxial zu quellen. Die eindiffundierten Analytmoleküle erfahren im zeitlichen Mittel keine Vorzugsorientierung (sphärischer Wahrscheinlichkeitstensor). Rechts: Anisotrop gequollenes Gel im Gleichgewicht. Die eindiffundierten Analytmoleküle erfahren eine Vorzugsorientierung (orangene Pfeile; ellipsoider Wahrscheinlichkeitstensor).

Der größte Vorzug gegenüber den LLCs besteht in der freien Skalierbarkeit des induzierten Alignments. Die minimale Orientierungsstärke in Flüssigkristallen ist intrinsisch mit der kritischen Konzentration verbunden. In SAG-Medien kann diese durch geeignete Parameterwahl (Geldurchmesser, Lösungsmittel etc.) über einen deutlich größeren Bereich eingestellt werden. Die Ausdehnung und die damit verbundene Orientierungsstärke kann durch apparative Vorrichtungen noch erweitert werden. KUCHEL entwickelte einen Streckapparat für wasserbasierte SAG-Medien. Durch manuelles Ziehen und Fixieren kann der Orientierungsgrad erhöht werden.^[147] LUY entwickelte den Streckapparat für organische

Lösungsmittel weiter.^[148, 149] GIL entwickelte für diesen Zweck einen Stauchapparat,^[150-152] die Kavitäten des Polymergels weisen in diesem System einen oblaten Charakter auf.

Der Nachteil der SAG-Medien liegt wiederum in den langen Äquilibrationszeiten. Mehrere Wochen bis Monate Quelldauer sind eher die Regel denn die Ausnahme. Unvernetztes Polymer bzw. Monomer sowie Rückstände aus der Vernetzung (z.B. Radikalstarter) können die Spektrumqualität mindern.

Das SAG-Prinzip ist erstmalig von SAMULSKI beschrieben worden.^[153] Die Arbeitsgruppen von GRZESIEK und TYCKO entwickelten unabhängig voneinander wasserbasierte SAG-Medien für die biomolekulare NMR-Spektroskopie.^[154-157] Die ersten mit organischen Lösungsmitteln kompatiblen Alignment-Medien stellte die Gruppe von LUY vor.^[158] Hierzu zählen mittlerweile Polymergele auf Basis von PS (Polystyrol)^[158-160], PDMS (Polydimethylsiloxan)^[161] (vgl. THIELE^[162]), PVA (Polyvinylacetat)^[163], PAN (Polyacrylonitril)^[164], PU (Polyurethan)^[165] und PEO (Polyethylenoxid)^[166]. Die Arbeitsgruppe von GIL entwickelte SAG-Medien aus PMMA (Polymethylmethacrylat)^[167] und PDEGMEMA (Polydiethylenglycol-methylethermethacrylat)^[168], GRIESINGER stellte Gele aus PH (Polyacrylamid)^[169] vor. Trotz der mittlerweile beachtlichen Anzahl an SAG-Medien für organische Lösungsmittel ist die Zahl der enantiodifferenzierenden Systeme eher überschaubar.

2.4.2.1 Enantiodifferenzierende SAG-Medien

2009 entwickelte LUY mit der sogenannten **e⁻Gelatine** das erste enantiodifferenzierende SAG-Medium für organische Lösungsmittel (DMSO).^[170] Das durch beschleunigte Elektronen kovalent quervernetzte Gelatine-Netzwerk stellt eine Weiterentwicklung der wasserbasierten Gelatine-Gele dar (Abbildung 2.26).^[171] Letztere werden durch Wasserstoffbrücken in der Triple-Helix zwischen den drei individuellen Peptidketten stabilisiert. Im Gegensatz zu den konventionellen Gelatine-Gelen weist die e⁻-Gelatine eine deutlich verbesserte Temperaturstabilität auf. Mit der kovalenten Vernetzung geht eine vollständige DMSO-Kompatibilität einher. Es konnte gezeigt werden, dass ein Gemisch aus L-Alanin/D-Alanin (2:1) enantiodiskriminierend orientiert wird. Die konventionellen Gelatine-Sticks sind hingegen nur in D₂O/DMSO-Gemischen (1:1) quellbar, andernfalls lösen sie sich entweder auf (D₂O) oder zeigen kein Quellverhalten (DMSO).^[171]

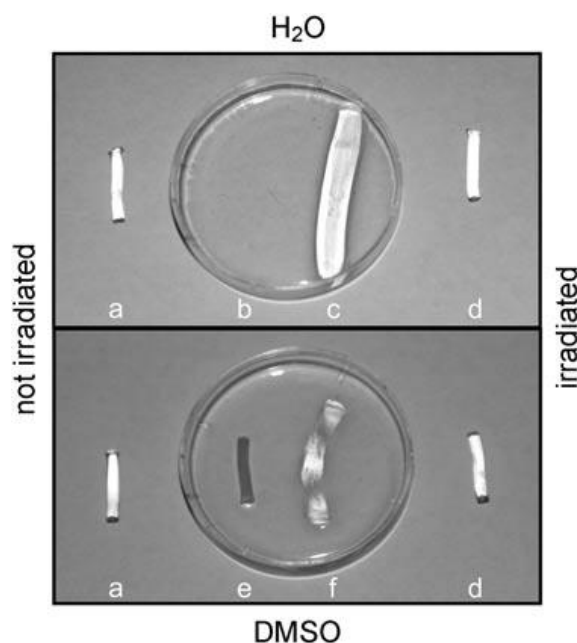


Abbildung 2.26 Vergleich konventioneller Gelatine-Sticks (links) mit kovalent verknüpfter e-Gelatine (rechts): trockene Sticks (a,d), nach 3 Tagen in Wasser bei 50°C (b,c) und nach 3 Tagen in DMSO bei 50°C. Während sich die konventionellen Sticks bei hohen Temperaturen in Wasser auflösen und in DMSO nicht quellen, zeigt e-Gelatine in beiden Lösungsmitteln gute Quelleigenschaften.^[170]

GRIESINGER und REINSCHIED entwickelten 2012 das achirale Polyacrylamid-Gel (PH)^[169] durch Verwendung eines chiralen Monomers weiter (Abbildung 2.27).^[172] Das chirale **PH*-Gel** orientiert Amine (als Ammoniumchloride) enantiodiskriminierend in DMSO, MeOD und D₂O. Am Beispiel des Menthols wurde gezeigt, dass Alkohole zwar orientiert werden, aber keine Enantiodifferenzierung erzielt werden kann. Durch Synthese der enantiomorphen PH*-Gele können auch solche Analyten enantiomerendifferenzierend orientiert werden, die nur in einer Absolutkonfiguration vorkommen (Bsp. Strychnin).

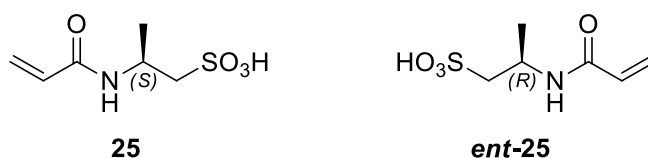


Abbildung 2.27 Die beiden zur Synthese der chiralen PH*-Gele eingesetzten Monomere **25** und **ent-25**.^[172]

2013 zeigte die Arbeitsgruppe von THIELE dass sich die enantiodifferenzierenden Eigenschaften des PBLG *poly-2* (vgl. Kapitel 2.4.1) durch kovalente Quervernetzung auf SAG-Medien übertragen lassen (Abbildung 2.28).^[173]

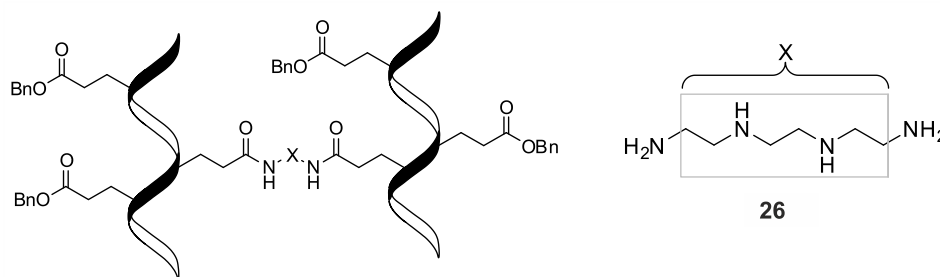


Abbildung 2.28 Kovalentes Crosslinking des helikal-chiralen PBLG *poly-2* mit TETA **26** als Quervernetzer. Abbildung reproduziert nach Literatur.^[173]

Die Vernetzung zum **cl-PBLG** erfolgt hierbei durch die beiden primären Aminogruppen des Triethylentetramins über eine Aminolyse der Estergruppe. Das PBLG-Gel differenziert die Enantiomere von Camphersultam und IPC in CDCl_3 , letzteres zeigt sogar eine stärkere Enantiodifferenzierung als in PBLG-LLC-Phasen. cl-PBLG zeigt eindrucksvoll das Potential enantiodifferenzierender SAG-Medien. Gleichzeitig ist es mit einer Synthesedauer von 30 Tagen und Quellzeiten von 1-2 Monaten ein gutes Beispiel für die damit einhergehenden Nachteile.

Bis heute sind lediglich die drei hier vorgestellten enantiodifferenzierenden Polymergele in der Literatur beschrieben. Hierbei eröffnen sich bei genauer Betrachtung jeweils eklatante Nachteile, die einem breiten Einsatz in der RDC-basierten Strukturanalyse entgegenstehen. Beispielsweise ist für die Vernetzung **e-Gelatine** ein Elektronenbeschleuniger nötig. Außerdem wurde für diese Gele lediglich die Unterscheidbarkeit der Alanin-Enantiomere nachgewiesen, eine Quantifizierung der Enantiodifferenzierung z.B. mittels GCB-Wert steht ebenso aus wie der Nachweis einer breiten Analytkompatibilität. Gleiches lässt sich für das chirale **PH*-Gel** festhalten, welches lediglich für Amine ein enantiodifferenzierendes Orientierungspotenzial aufweist. Die Problematik der eingeschränkten funktionellen Gruppentoleranz kann **cl-PBLG**, nimmt man die Analytkompatibilität des nativen Polymers **PBLG** zur Hand (vgl. Abschnitt 2.4.1.1), wohl überwinden. Jedoch stehen wohl die langen Synthese- und Quelldauern dem Durchbruch dieses Systems im Wege. Die Suche nach neuartigen, chiralen SAG-Medien die die hier genannten Nachteile überwinden hat demnach eine besonders hohe Priorität.

2.4.2.2 Versuche zur Herstellung helikal-chiraler SAG-Medien im AK REGGELIN

Der Transfer enantiodifferenzierender LLC-bildender Polymere in ein SAG-Medium waren auch Forschungsgegenstand in der Arbeitsgruppe REGGELIN. Es wurden Versuche unternommen PPEMG^[121] und PPA^[50, 51] in eine Styrolmatrix einzubringen. Ziel war es, die enantiodifferenzierenden Eigenschaften der Helices mit den guten Quelleigenschaften des PS-SAG-Mediums^[158-160] zu kombinieren. Hierbei wurden zwei unterschiedliche Herangehensweisen verwendet. Beim *Einbetten* wird das entsprechende Polymer in Styrol gelöst, welches anschließend in Gegenwart eines Quervernetzers polymerisiert wird (Abbildung 2.29a). Die polymeren Helices sind somit von einer Polystyrolmatrix umgeben. Der Ansatz des *Einbindes* sieht die chemisch Modifikation der helikal-chiralen dergestalt vor, dass geeignete, styrolfunktionalisierte Copolymere in Styrol gelöst werden. Bei der anschließenden Polymerisation fungieren die Helices als Makroquervernetzer und sind anschließend kovalent in der Matrix verankert (Abbildung 2.29b).

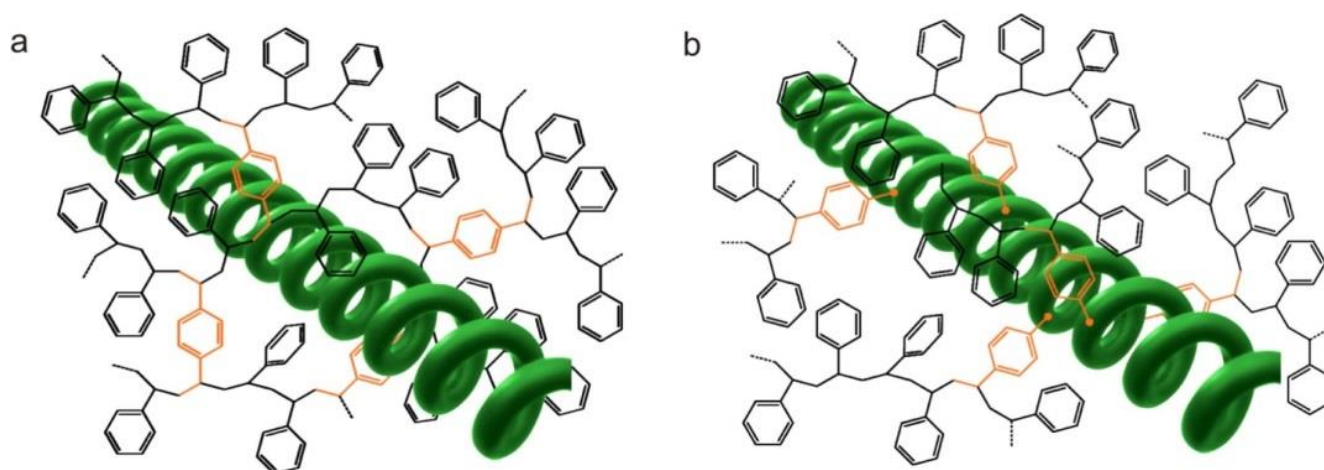


Abbildung 2.29 Synthesekonzepte helikal-chiraler SAG-Medien auf PS-Basis: a) Einbetten des helikal-chiralen Polymers in quervernetzte PS-Matrix b) Kovalentes Einbinden des helikal-chiralen Polymers in PS-Matrix, das Polymer agiert als Makroquervernetzer. Abbildung entnommen aus Literatur.^[174]

Nach dem Prinzip des *Einbettens* generiertes **ncPGua@PS** (*non-covalent polyguanidin in polystyrene*) quillt analog zum reinen PS-Gel in CDCl_3 . Es gelang für die Enantiomere des Menthols und des IPCs RDCs zu extrahieren.^[174] Deren Betrag war jedoch deutlich kleiner als in den korrespondierenden LLC-Phasen (~ 8 Hz in ncPGua@PS; 66 Hz in PPEMG *poly-7*). Es konnte darüber hinaus keine Enantiodifferenzierung festgestellt werden.

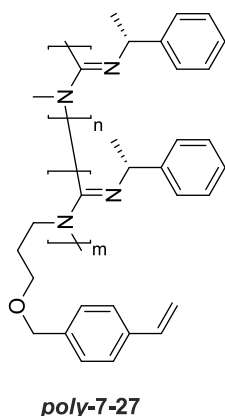


Abbildung 2.30
Styrolfunktionalisiertes
PPEMG **poly-7-co-27**.

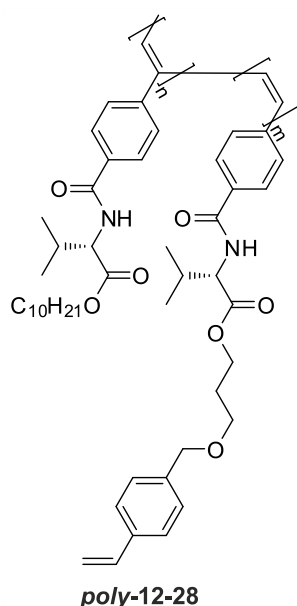


Abbildung 2.31
Styrolfunktionalisiertes
PPA **poly-12-co-28**.

Daraufhin wurden Versuche unternommen PPEMG kovalent in die Styrol-Matrix einzubringen. Für das Konzept des *Einbindens* musste zunächst ein styrolfunktionalisiertes Copolymerisat **poly-7-co-27** synthetisiert werden (Abbildung 2.30). Die resultierenden **cPGua@PS**-Gele zeigen anisotrop-chiralen Charakter, was an der Signalaufspaltung der beiden homotopen THF-d₈-Protonen (isotrope Lösung) zu Dublett-Dublett-Signalen diastereotoper Protonen demonstriert wurde.^[175] Die Enantiodifferenzierung von IPC und Camphersultam erwies sich als mäßig ausgeprägt.

Nachdem die dem PPEMG in Sachen Enantiodifferenzierung überlegenen PPA-Alignment-Medien aufkamen, wurden wiederum Versuche eines Transfers in ein SAG-Medium unternommen. Hierzu wurde das Copolymer **poly-12-co-28** hergestellt (Abbildung 2.31). Aufgrund der auf dem Gebiet der Polyguanidine erhaltenen Ergebnisse wurde nunmehr lediglich die Strategie des *Einbindens* verfolgt. Dies führte zwar zu quellbaren Gelen, jedoch zeigten diese keine Hinweise auf Enantiodifferenzierung. Eine mögliche Erklärung hierzu nahm an, dass die Konzentration der helikal-chiralen Polymere in der PS-Matrix nicht ausreichend hoch war. Daraufhin wurden Versuche unternommen, eine Quervernetzung ohne umgebendes Matrixpolymer zu erzielen. Hieraus resultierten zwar zylindrische Gelen, diese rissen allerdings beim Quellen in organischen Lösungsmitteln.^[49]

Die Differenzierung und Determinierung von Enantiomeren mit Hilfe der RDC-basierten Strukturanalyse hat in den letzten Jahren enorme Fortschritte gemacht. Dies gilt gleichsam für die Entwicklung von 2D-NMR-Experimenten zur exakten Bestimmung dipolarer Kopplungen in anisotroper Umgebung, als auch für den Bestand an chiralen Orientierungsmedien. Nichtsdestotrotz ist Angebot an enantiodifferenzierenden SAG-Medien für die Analyse organischer Moleküle nach aktuellem Stand der Forschung überschaubar. Aufgrund der einfachen Handhabbarkeit der Polymergele und der ausgezeichneten

Orientierungsskalierbarkeit ist die Entwicklung neuer chiraler SAG-Medien von großem Interesse. Auf dem Gebiet der chiralen flüssigkristallinen Phasen sind zwar deutlich mehr Systeme bekannt und erforscht, dennoch bedarf es auch hier noch weiterer Bestrebungen.

Die RDC-basierte Strukturanalyse kleiner organischer Moleküle hängt noch immer hauptsächlich von Input-Strukturdateien energieoptimierter DFT-Rechnungen oder XRAY-Kristallstrukturen ab (vgl. Kapitel 2.3). Derlei Daten bergen immer die Gefahr der Fehlerbehaftung. Wünschenswert wäre eine Methode die Strukturbestimmungen ohne theoretischen Input ermöglicht. Solche *model free*-Analysen sind bekannt, wurden bislang aber nur für Biomakromoleküle angewendet.^[85-90] Hierfür werden mindestens fünf orthogonale d.h. unabhängige Alignment-Tensoren in fünf unabhängigen Aligment-Medien benötigt. Die Präzision und Belastbarkeit der Methode steigt jedoch mit der Anzahl der verwendeten Tensoren. Aus diesen Anforderungen leitet sich direkt die Aufgabenstellung der vorliegenden Dissertation ab, die im folgenden Kapitel beschrieben wird.



3 Aufgabenstellung

Im vorigen Kapitel wurden die bislang erbrachten Fortschritte auf dem Gebiet der RDC-basierten Strukturanalyse und enantiodifferenzierende Orientierungsmedien beschrieben. Hieraus lässt sich die Notwendigkeit zur Entwicklung neuer Alignment-Medien ableiten. Für das langfristige Ziel der modellfreien RDC-Analyse wird eine möglichst große Anzahl orthogonaler Tensoren benötigt. Im Arbeitskreis REGGELIN steht bereits eine große Bandbreite unterschiedlich polar substituierter Poly(phenylacetylene) zur Verfügung (Abbildung 3.1). Motiviert von den Ergebnissen der Gruppe um LESOT,^[117] sollten nun auch Mischphasen aus unterschiedlichen PPA-Paaren unter diversen Gesichtspunkten untersucht werden.

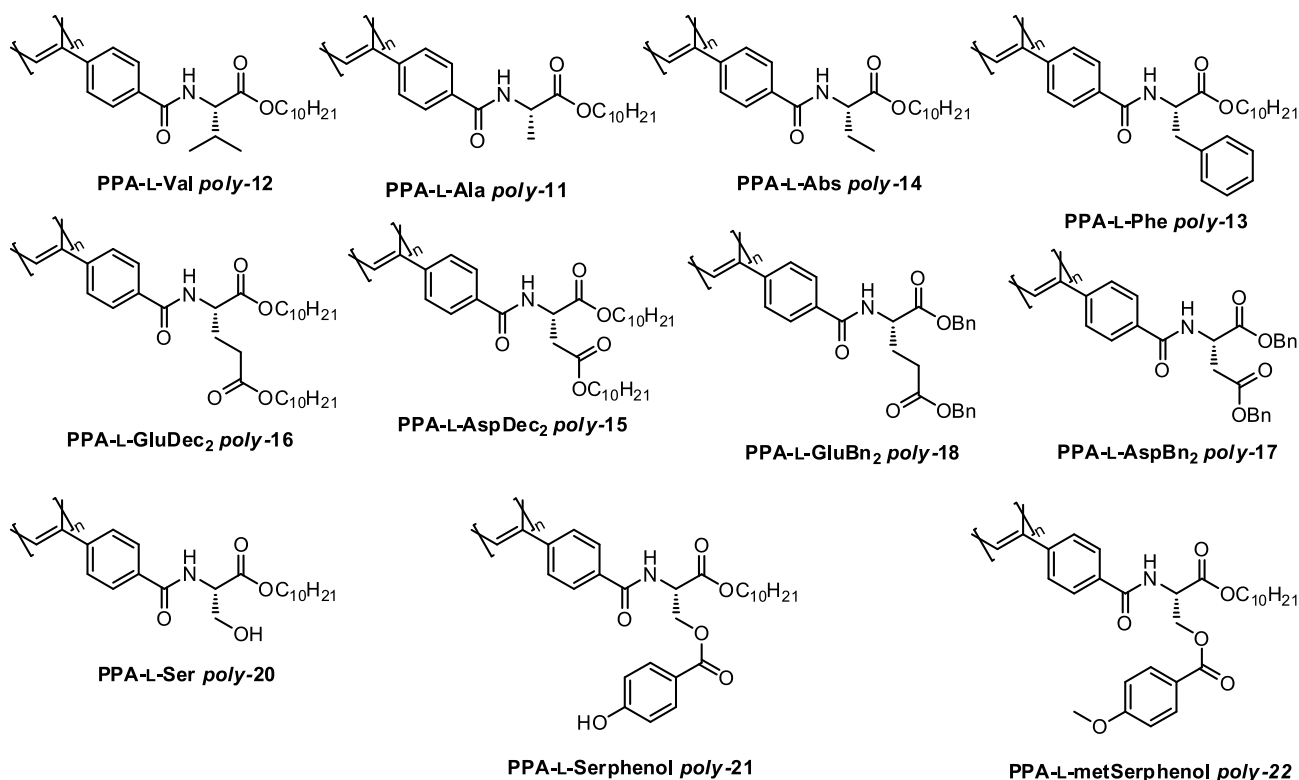


Abbildung 3.1 Zum Zeitpunkt der vorliegenden Dissertation im Arbeitskreis REGGELIN vorliegende, in CDCl₃ LLC-bildende Poly(phenylacetylene).

Zunächst galt es festzustellen, ob unterschiedlich substituierte Poly(phenylacetylene) prinzipiell miteinander mischbar sind. Sollte dies der Fall sein, wäre der nächstlogische Schritt die Untersuchung der Auswirkungen auf polymereigene Parameter, wie z.B. der kritischen Konzentration c_{krit} . Im Idealfall könnte die kritische Konzentration eines Polymers und damit dessen induzierter Ordnungsgrad abgesenkt werden. Somit wäre es möglich, bislang im betrachteten Medium zu stark orientierte Analyten zu untersuchen.

Des Weiteren sollten die Orientierungseigenschaften dieser LLC-Mischphasen anhand ausgewählter Modellanalyten untersucht werden. Im Falle unterschiedlich polar substituierter Polymere soll der Fragestellung nachgegangen werden, ob gewisse Analyten eines der beiden Polymere präferiert. Dies würde in einem bezüglich der Probenzusammensetzung nicht-linearen Orientierungsverhalten resultieren und den Zugang zu (gegenüber den Reinphasen) linear unabhängigen Tensoren ermöglichen.

Im weiteren Verlauf der Arbeit galt es, die hervorragenden enantiodifferenzierenden Eigenschaften der PPA-LLCs auf SAG-Medien zu übertragen. Polymergele besitzen einige entscheidende Vorteile, zum Beispiel eine über einen weitaus größeren Bereich skalierbare Orientierungsstärke oder die einfachere Anwendung für den Endnutzer. Das Angebot an chiralen, enantiodifferenzierenden SAG-Medien war zu Beginn der vorliegenden Dissertation äußerst gering. Lediglich kovalent verknüpfte e-Gelatine,^[171] chirale Polyacrylamid-Gele^[172] und quervernetztes PBLG^[173, 176] waren in der Literatur bekannt.

Ziel der Dissertation war die Etablierung eines Quervernetzungsverfahrens helikal-chiraler Poly(phenylacetylene). Da die bislang stärkste Enantiodifferenzierung für IPC mit PPA-L-ValDec **poly-12** erreicht wurde, sollte dessen Monomer als Leitstruktur dienen (Abbildung 3.2). Durch die Einbringung geeigneter quervernetzbarer Einheiten am C-Terminus sollen die generierten Poly(phenylacetylene) per polymeranaloger Umsetzung vernetzt werden. Dem erfolgreichen Versuch sollte dann eine Untersuchung hinsichtlich Lösungsmittelkompatibilität, Durchmesseroptimierung und Orientierungseigenschaften folgen.

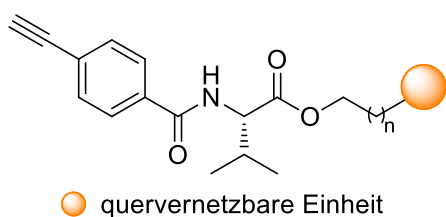


Abbildung 3.2 Schematische Darstellung eines quervernetzabaren Phenylacetylens auf L-Valinbasis.

4 Ergebnisse

Entsprechend der im vorigen Kapitel erörterten Aufgabenstellung gliedern sich die Ergebnisse in zwei Abschnitte. Zunächst werden die Untersuchungen zu den flüssig-kristallinen Mischphasen vorgestellt. Im zweiten Abschnitt werden die Ergebnisse zu den Polymergelen präsentiert. Für jedes Quervernetzungssystem werden Monomersynthese, Versuche zur Herstellung vernetzter Gelen und eventuelle NMR-Untersuchungen gesondert vorgestellt.

4.1 Gemischte lyotrop flüssigkristalline Phasen auf Poly(phenylacetylen)-Basis

Im Arbeitskreis REGGELIN wurde in den letzten Jahren eine Vielzahl aminosäurebasierter Poly(phenylacetylene) (PPAs) zum Einsatz in LLC-Medien entwickelt (Abbildung 4.1). Das Spektrum der verwendeten Aminosäurebausteine reicht von apolaren, aliphatischen und aromatischen Seitenketten über diverse Ester bis hin zu polaren Resten.

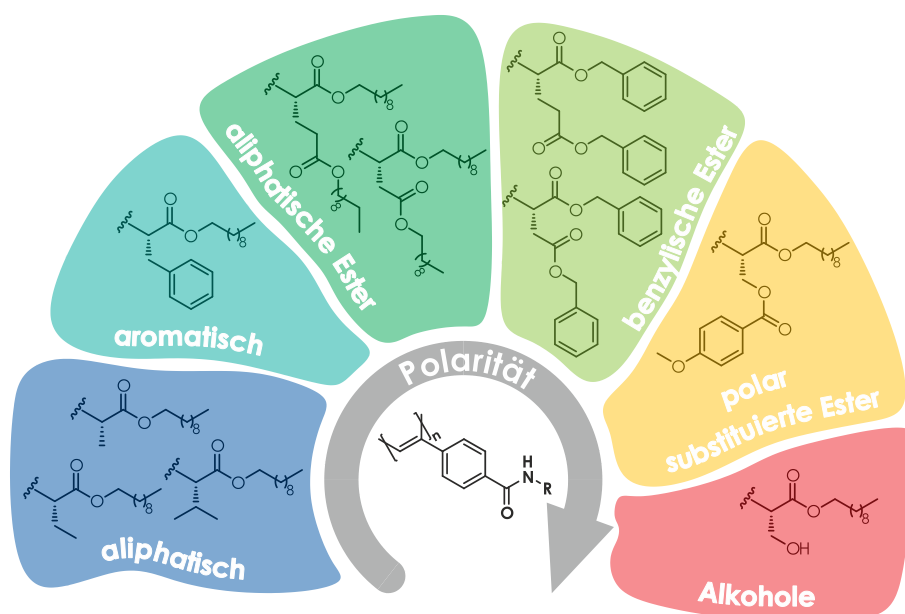


Abbildung 4.1 Die im Arbeitskreis REGGELIN entwickelten Poly(phenylacetylene) die in CDCl_3 lyotrop-flüssigkristalline Phasen bilden und als Alignment-Medien eingesetzt werden.

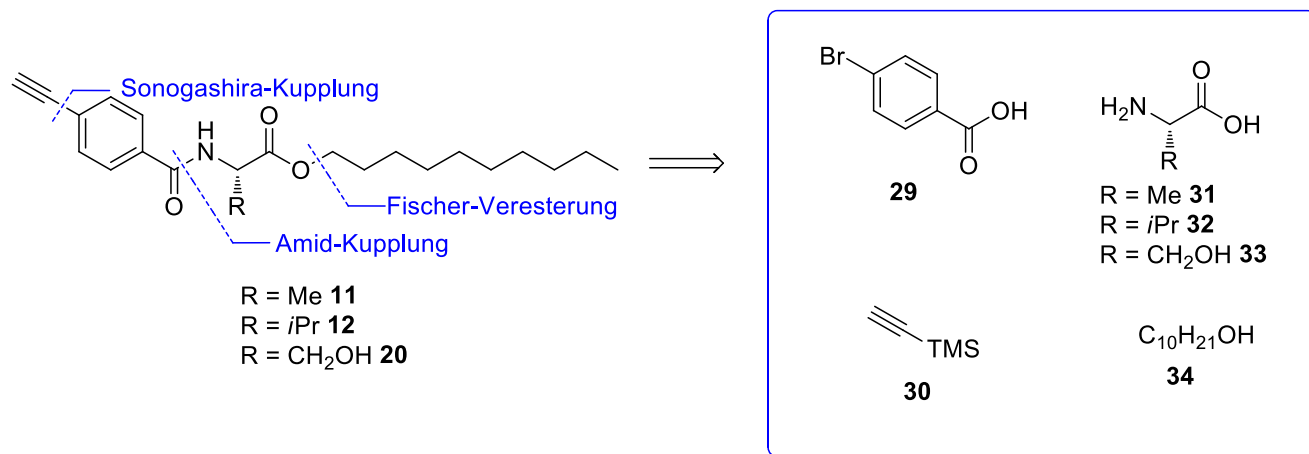
Jedes dieser LLC-bildenden Polymere bringt bestimmte Eigenschaften hinsichtlich kritischer Konzentration, Analytkompatibilität und Enantiodifferenzierung mit. Ziel dieser Arbeit war es, diese Eigenschaften gewinnbringend in Flüssigkristall-Mischungen miteinander zu kombinieren um die qualitativen Aspekte der vorliegenden LLCs zu verbessern.

4.1.1 Monomersynthesen

Die in der vorliegenden Dissertation vorgestellten PPAs sind bereits an anderer Stelle vorgestellt.^[49, 138-141] Dennoch sollen im Folgenden die Synthesen der einzelnen Phenylacetylenmonomere beschrieben werden.

4.1.1.1 Synthese der Monomere auf Basis proteinogener Aminosäuren

Die Retrosynthese der benötigten Phenylacetylen-Monomere ist in Schema 4.1 dargestellt.

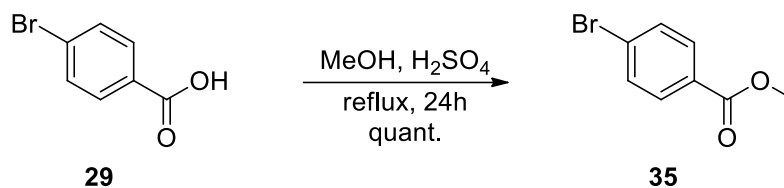


Schema 4.1 Retrosynthese der Aminosäure-basierten Phenylacetylene im AK REGGELIN.

Die Acetylenkomponente wird hierbei durch eine SONOGASHIRA-Kupplung aus dem Benzoesäurebromid **29** und dem geschützten Acetylen **30** erhalten. Der Aminosäureester geht aus den entsprechenden Aminosäuren **31**, **32** und **33** und Decanol **34** hervor.

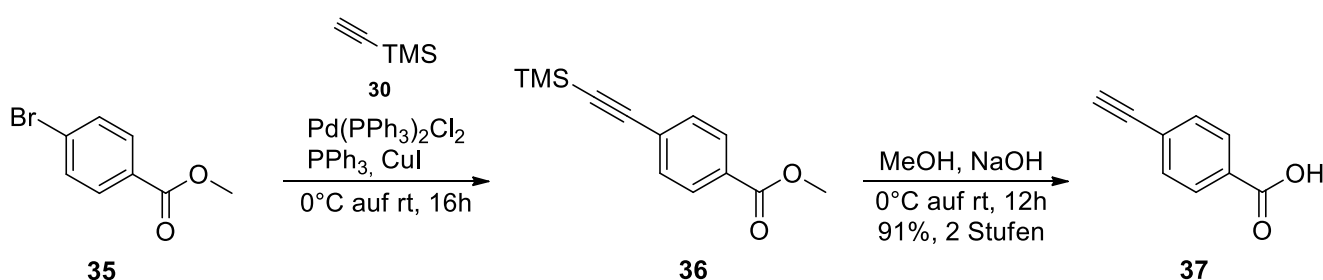
Die Synthese der Acetylenkomponente startete mit der Veresterung der Benzoesäure **29** (Schema 4.2). Dieser zusätzliche Schritt wurde in Kauf genommen, da die anschließende SONOGASHIRA-Reaktion somit mit deutlich besseren Ausbeuten verläuft.^[177] Die Umsetzung

zum Methylester **35** verlief mit quantitativer Ausbeute. Gegenüber dem in der Literatur^[50] verwendeten Ethylester zeichnete sich der Methylester durch seine Kristallisierbarkeit aus, was die Aufreinigung deutlich erleichterte.



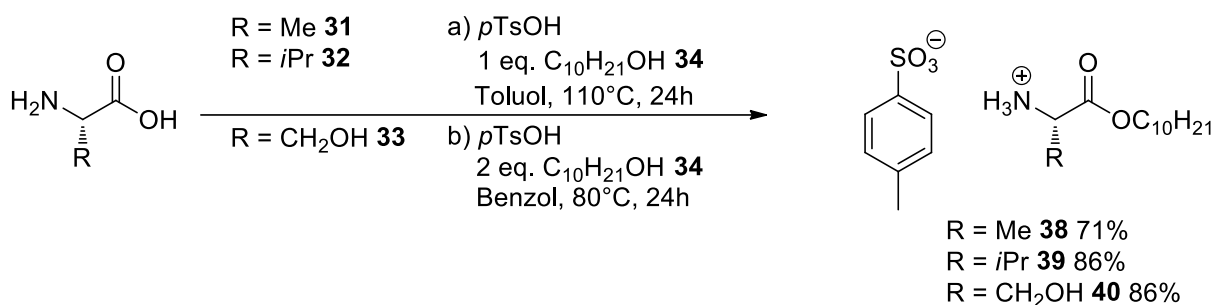
Schema 4.2 Säurekatalysierte Veresterung der Benzoesäure **29** mit Methanol zum korrespondierenden Ester **35**.

Die anschließende Pd-katalysierte SONOGASHIRA-Reaktion des Esters **35** mit der TMS-geschützten Acetylen-Komponente **30** verlief in guten Ausbeuten über zwei Stufen zur Ethynylbenzoesäure **37** (Schema 4.3). Das geschützte Zwischenprodukt **36** wurde hierbei nicht aufgereinigt, sondern in einer, der Übergangsmetallkatalysierten Umsetzung angeschlossenen, Entschützungsreaktion basisch verseift.



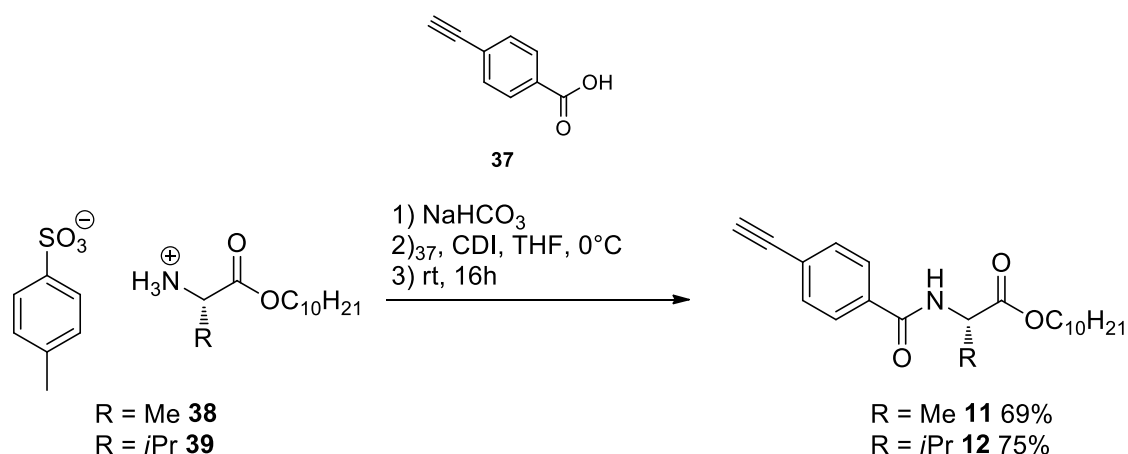
Schema 4.3 SONOGASHIRA-Reaktion zur Acetylenbenzoesäure **37**.

Die Aminosäuredecylester **38**, **39** und **40** wurden in einer Fischer-Veresterung mit Decanol **34** am Wasserabscheider synthetisiert (Schema 4.4) und als Ammoniumtosylat isoliert. Diese weisen gegenüber den freien Aminen eine verbesserte Lagerstabilität aufgrund verminderter Hydrolyseempfindlichkeit auf. Zudem lassen sich die Produkte so durch Kristallisation aufreinigen. Während die Umsetzung von Alanin **31** und Valin **32** in Toluol bei stöchiometrischem Decanol-Einsatz erfolgte (Variante a), musste der Serin-Ester **40** in Benzol mit den doppelten Äquivalenten hergestellt werden um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten (Variante b).



Schema 4.4 Fischer-Veresterung der Aminosäuren **31**, **32** und **33**.

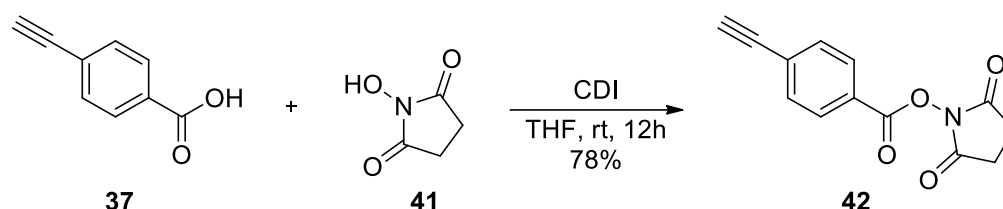
Die finale Amid-Kupplung zu den Monomeren **12** und **11** wurde über eine CDI-vermittelte (Carbonyldiimidazol) Reaktion in guten Ausbeuten realisiert (Schema 4.5). Die Nebenprodukte waren das als Gas entweichende CO_2 und das wasserlösliche Imidazol, was die Aufreinigung der Produkte einfach gestaltet. Den Kupplungsreaktionen vorangestellt war hierbei zunächst die Freisetzung der Amine aus den entsprechenden Ammoniumtosylaten **38** und **39** durch einfaches Ausschütteln gegen gesättigte Natriumhydrogen-carbonatlösung. Die literaturbekannten Verbindungen wurden nach säulen-chromatographischer Reinigung und anschließender Kristallisation erhalten, die Identität wurde mittels NMR-Spektroskopie zweifelsfrei belegt.



Schema 4.5 CDI-vermittelte Amidkupplung zu den Monomeren **12** und **11**.

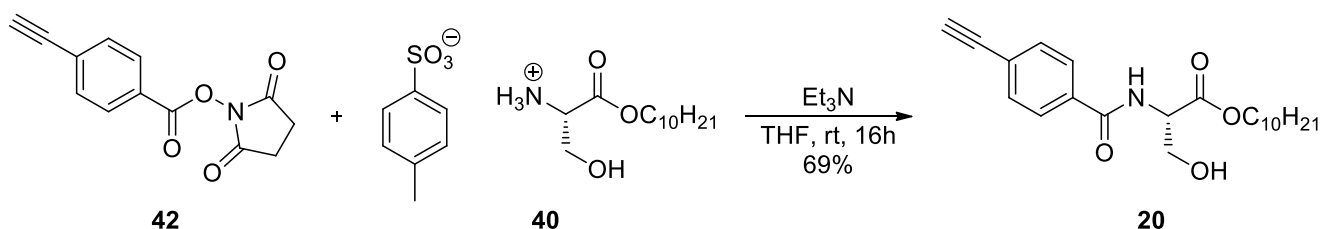
Die CDI-vermittelte Kupplung entfiel als mögliche Reaktion bei der Umsetzung des Serinesters **40**. Aufgrund der konkurrierenden Reaktionsmöglichkeiten der Amino- und Hydroxyfunktionalität muss ein alternativer Zugang zum Monomer gefunden werden. Hier bot sich prinzipiell die Verwendung eines Aktivester an, welcher eine erhöhte Reaktivität von

Carboxylgruppen generiert. Die am besten geeignete Lösung für die vorgesehene Reaktion stellten NHS-Ester (*N*-Hydrosuccinimid) dar. Diese reagieren hochselektiv mit Aminen und tolerieren die Anwesenheit alkoholischer Gruppen ohne Nebenproduktbildung. Die Umsetzung der Acetylenbenzoesäure **37** zum NHS-Aktivester **42** verlief wiederum CDI-vermittelt in guten Ausbeuten (Schema 4.6).



Schema 4.6 Synthese des NHS-Aktivesters **42**.

Das Serin-Monomer **20** wurde schließlich aus der Umsetzung des Aktivesters **42** mit dem entsprechenden Ester **40** in guten Ausbeuten elementaranalysenrein erhalten (Schema 4.7).

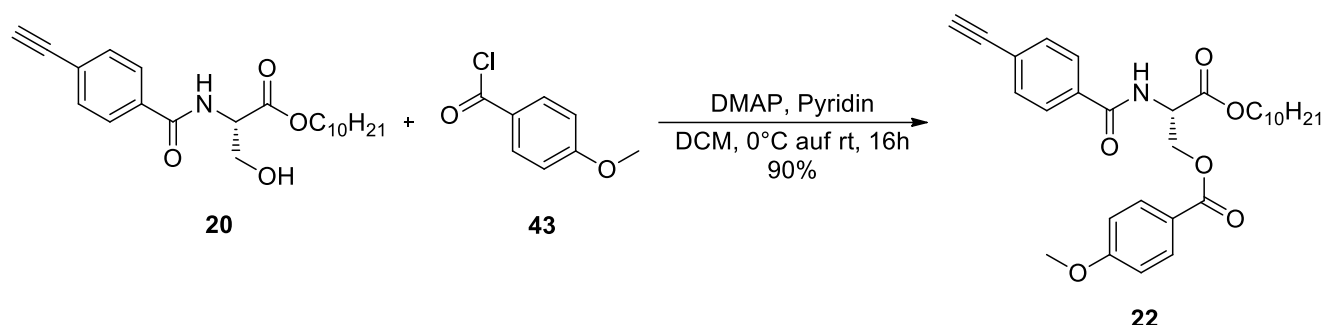


Schema 4.7 Das Serin-Monomer **20** wird aus dem Aktivester **42** und dem Ammoniumtosylat **40** erhalten.

4.1.1.2 Modifikation des Serin-Monomers zum metSerphenol **22**

Die im AK REGGELIN untersuchten Alignment-Medien sind durchgehend auf enantiomerenreinen Aminosäuren aufgebaut. Hierbei macht man sich die sehr gute Verfügbarkeit dieser *chiral pool*-Substanzen zu Nutze. Neben der Anbindung des N-Terminus via Amidbindung an das Phenylacetylen und der C-terminalen Veresterung, bietet sich in manchen Fällen auch eine Seitenkettenderivatisierung an. In Abschnitt 2.4.1.2 wurden benzylderivatisierte Poly(phenylacetylene) auf Serin-Basis als leistungsfähige Alignment-Medien vorgestellt. Deren Synthese verläuft in der Regel in einem einzigen, der Serin-Monomerdarstellung angeschlossenen Schritt. Die Synthese des methoxyfunktionalisierten

metSerphenol-Monomers **20** erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^[178] Mittels DMAP-katalysierter (*N,N*-Dimethylaminophenol) Umsetzung der freien OH-Funktionalität der Serin-Komponente **20** mit dem Benzoylchlorid **43** wurde das Produkt **22** nach Kristallisation in sehr guten Ausbeuten elementaranalysenrein erhalten (Schema 4.8).



Schema 4.8 Synthese des modifizierten Serin-Monomers metSerphenol **22**.

4.1.2 Polymerisationen und Polymercharakterisierung

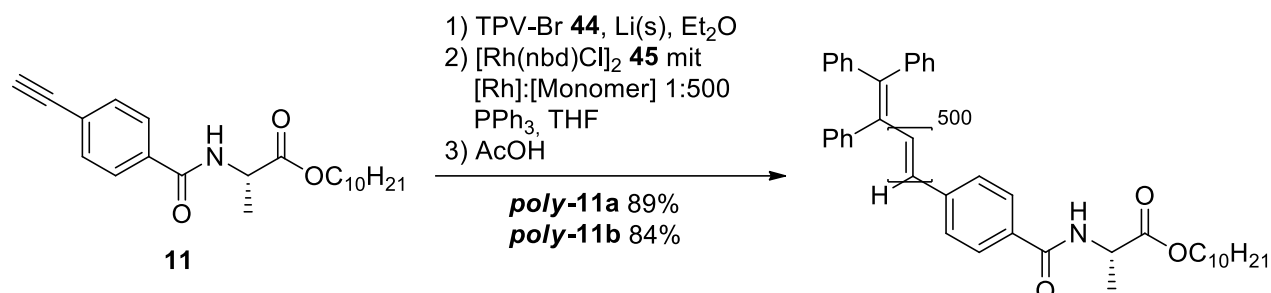
Für die Polymerisation der im vorigen Kapitel vorgestellten Monomere wurde ausschließlich die neu entwickelte Rh-TPV-Methodik aus der Dissertation von A. KREITER verwendet. Die Verwendung dieses Polymerisationsprotokolls garantiert eine gut kontrollierbare Reaktionsführung bei enger Kettenlängenverteilung und hoher Reproduzierbarkeit.^[141]

Über den Zeitraum der Dissertation wurden einige Polymere mehrfach hergestellt. Zur Unterscheidbarkeit innerhalb der Arbeit sind diese unterschiedlichen Chargen alphabetisch gekennzeichnet.

4.1.2.1 Polymerisation und Charakterisierung des L-Alanin-Monomers **11**

Die Rh-TPV-Polymerisation des L-Alanin-Monomers **11** verlief in sehr guten Ausbeuten (Schema 4.9). Hierbei wurde zunächst Triphenylvinylbromid **44** mit elementarem Lithium in absolutiertem Diethylether in einem Halogen-Metallaustausch umgesetzt. Diese aktive Spezies wurde im nächsten Schritt mit dem Katalysatorprecursor **45** zum aktiven Katalysatorkomplex umgesetzt.^[141] Einer Monomerlösung in THF wurde nun die entsprechende Menge aktivierter Katalysatorlösung zugegeben. Für alle, im Rahmen der vorliegenden Dissertation gezeigten

Poly(phenylacetylene) wurde ein Katalysator/Monomer-Verhältnis von 1:500 gewählt. Polymere dieser Kettenlänge zeigen gute Fließfähigkeit im flüssigkristallinen Zustand und erlauben daher eine effiziente Probenvorbereitung.



Schema 4.9 Rh-TPV-initiierte Polymerisation zur Herstellung von PPA-L-AlaDec **poly-11**.

Nach zweimaliger Fällung in Methanol und anschließender Lyophilisierung aus Benzol wurden die Polymere **poly-11a** und **poly-11b** als faserige, gelbe Feststoffe erhalten. Diese werden nun per Gelpermeationschromatographie auf ihre Kettenlängenverteilung untersucht (Abbildung 4.2). Beide Polymere weisen eine enge Molekulargewichtsverteilung auf. Die scheinbar bimodale Verteilung lässt sich hierbei durch den MWC (*molecular weight cutoff*) der GPC-Säule erklären, die im Zeitbereich < 9 min kein Trennvermögen mehr besitzt. Die Angabe von Molekulargewichten macht für die eher stäbchenförmigen Poly(phenylacetylene) an dieser Stelle keinen Sinn. Zum einen, da eine Polymerfraktion oberhalb des MWC existiert. Zum anderen, da zur Kalibrierung PS-Standards eingesetzt werden, deren hydrodynamisches Volumen aufgrund ihrer Knäuelform nicht vergleichbar ist. Wichtig ist an dieser Stelle lediglich die schmale Kettenlängenverteilung, die auf ein zu erwartendes, definiertes Verhalten im lyotrop-flüssigkristallinen Zustand hindeutet.

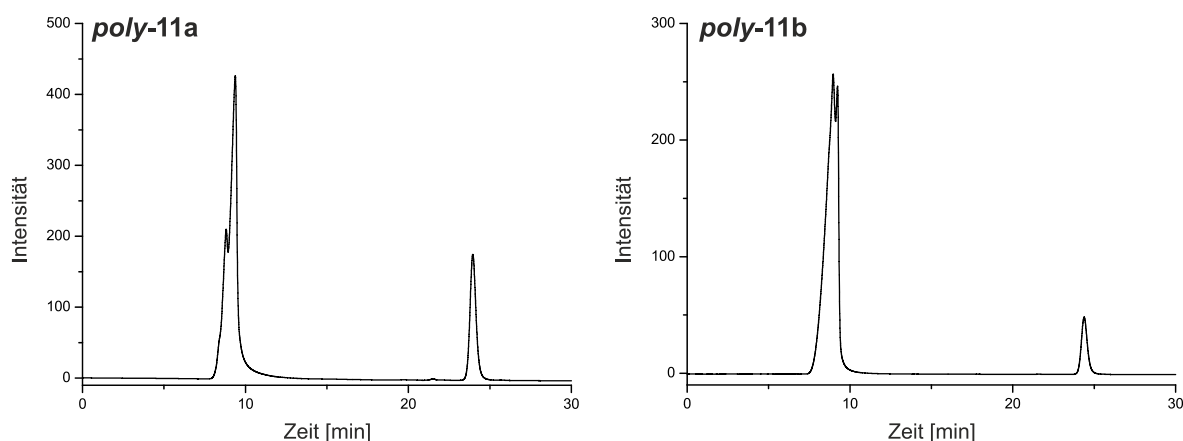


Abbildung 4.2 GP-Chromatogramme von PPA-L-AlaDec **poly-11a** und **poly-11b** in THF. Signal bei $t = 24$ min entspricht dem internen Standard Toluol.

Die temperaturabhängigen CD- und UV-Spektren der beiden Polymere **poly-11a** und **poly-11b** in Chloroform zeigen einen positiven Cotton-Effekt bei $\lambda \approx 365$ nm (Abbildung 4.3) und sind in Äquivalenz zu YASHIMA einer rechtsgängigen Helix zuzuweisen.^[134, 136] Die Wahl des Lösungsmittels fand hinsichtlich der geplanten Verwendung in flüssigkristallinen Phasen in CHCl_3 statt.

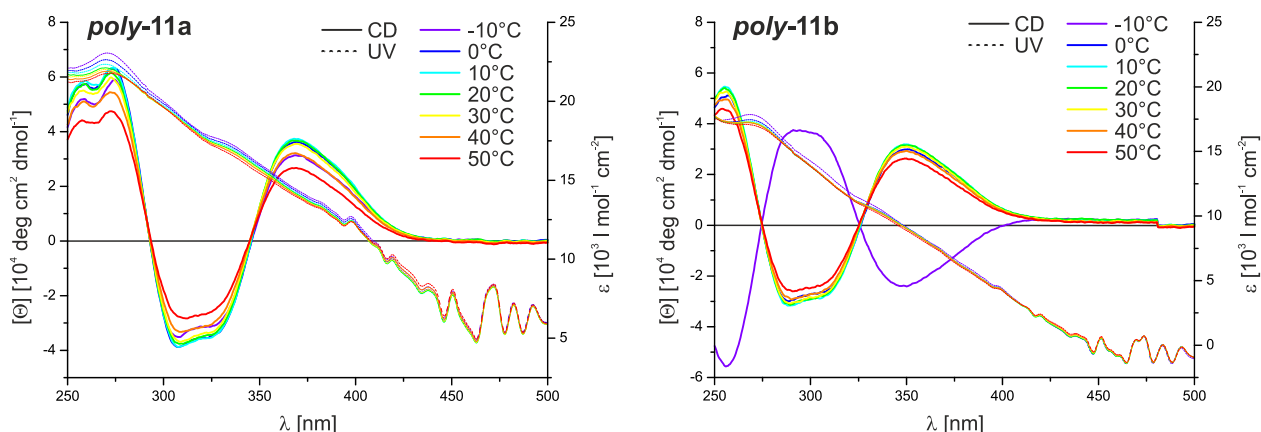


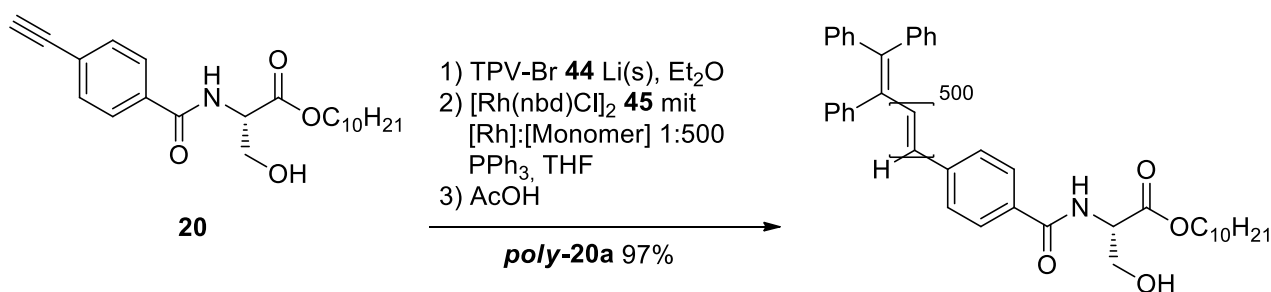
Abbildung 4.3 Temperaturabhängige CD- und UV-Spektren von PPA-L-AlaDec **poly-11a** und **poly-11b** in CHCl_3 .

Es fällt ein hypsochromer Shift des **poly-11b** gegenüber **poly-11a** um ca. 10 nm sowie eine Helixumkehr zwischen -10°C und 0°C für diese Charge auf. Außerdem zeigt **poly-11b** geringere Absolutwerte. Im Gegensatz zu **poly-11a**, welches in dem von A. KREITER vorgestellten Reaktor polymerisiert wurde,^[141] erfolgte die Herstellung von **poly-11b** in einem Reaktionskolben. Zwar liefern solche Polymerisationen ebenfalls enge Kettenlängenverteilungen, jedoch könnte hierin der Grund für die Helixinversion liegen. Es ist unklar inwiefern diese Helixinversion auf den flüssigkristallinen Zustand übertragbar ist.

Spätere Untersuchungen zur Orientierungseigenschaft beider Polymere zeigten vergleichbare Ergebnisse, weshalb dieser Umstand nicht weiter untersucht wurde. Darüber hinaus zeigen beide Chargen in den CD-Spektren Signale abnehmender Intensität mit steigender Temperatur. Diesem Umstand können prinzipiell zwei Ursachen zu Grunde liegen. Einerseits ist die Helix-Inversionsbarriere unmittelbar mit der Temperatur verknüpft. Durch die erhöhte thermische Energie und die damit verbundene Molekularbewegung kommt es zu einer erhöhten Anzahl von Helixumkehrpunkten. Die hieraus resultierende Persistenzlängenverminderung führt zur, theoretisch reversiblen, Maximareduzierung bei höheren Temperaturen. Andererseits könnte das helikale Polymerrückgrat auch thermisch irreversibel geschädigt werden. Untersuchungen in Vorarbeiten von A. KRUPP haben gezeigt, dass wohl beide Prozesse ablaufen.^[49] Da eine Verwendung mehrmals thermisch belasteter Poly(phenylacetylene) ohnehin nicht im Raum stand, wurde an dieser Stelle von einer neuerlichen Quantifizierung des Effektes Abstand genommen.

4.1.2.2 Polymerisation und Charakterisierung des L-Serin-Monomers 20

Das L-Serinbasierte Polymer **poly-20a** wurde durch Rh-TPV-Katalyse in sehr guter Ausbeute erhalten (Schema 4.10). Nach zweimaliger Methanolfällung und Lyophilisation aus 1,4-Dioxan lag das PPA-L-SerDec **poly-20a** ebenfalls als gelber Feststoff vor.



Schema 4.10 Rh-TPV-initiierte Polymerisation zur Herstellung von PPA-L-SerDec **poly-20**.

Die GPC-Analyse erfolgte hierbei in einer 0.1% TBAF-THF-Lösung (Tetrabutylammoniumfluorid) um Wechselwirkung der freien alkoholischen Funktionalität des Polymers mit dem Säulenmaterial und mit anderen Ketten zu unterbinden. Trotzdem zeigte das GPC-Chromatogramm ausschließlich Signal oberhalb des MWC (Abbildung

4.4 links). Dies deutet auf eine unvollständige Wechselwirkungsunterbindung durch TBAF, oder ein besonders großes hydrodynamisches Volumen hin.

Das temperaturabhängige CD/UV-Spektrum in CHCl_3 zeigte einen besonders interessanten Verlauf (Abbildung 4.4 rechts). Während bei tiefen Temperaturen eine linksgängige Helix vorliegt (negativer Cotton-Effekt bei $\lambda \approx 365 \text{ nm}$ unterhalb 10°C)^[136], zeigen die Kurvenverläufe bei höheren Temperaturen eine schwach ausgeprägte Inversion (positiver Cotton-Effekt bei $\lambda \approx 365 \text{ nm}$ ab 20°C). Diese Beobachtung konnte schon in früheren Arbeiten gemacht werden, jedoch wurde die helikale Inversion bereits unterhalb von 0°C vollzogen.^[139] Die leicht verschobene Temperaturabhängigkeit der Helixumkehr könnte eine indirekte Folge aus den unterschiedlichen Polymerisationsbedingungen darstellen. Da das Vergleichspolymer jedoch ebenfalls nicht ausreichend per GPC untersucht werden konnte, kann die Ursache hierfür mit den vorliegenden Daten nicht ergründet werden.

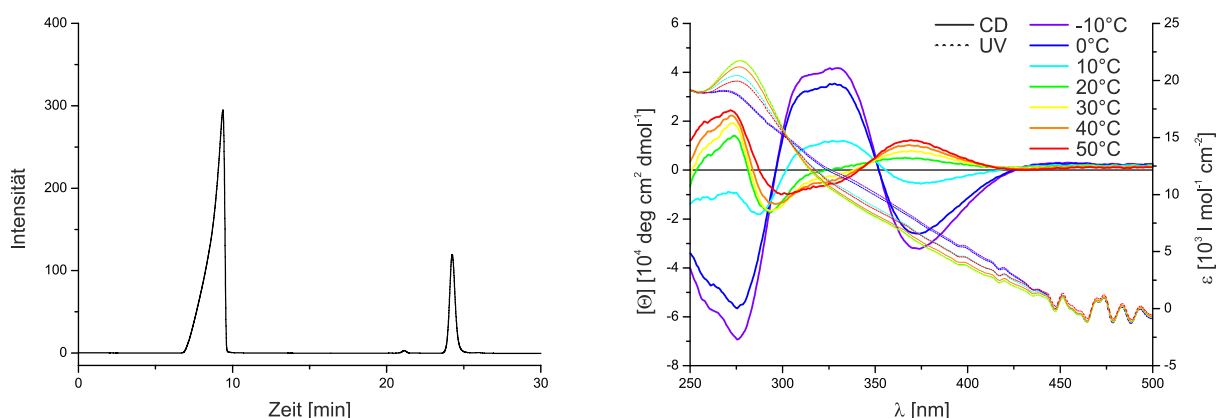
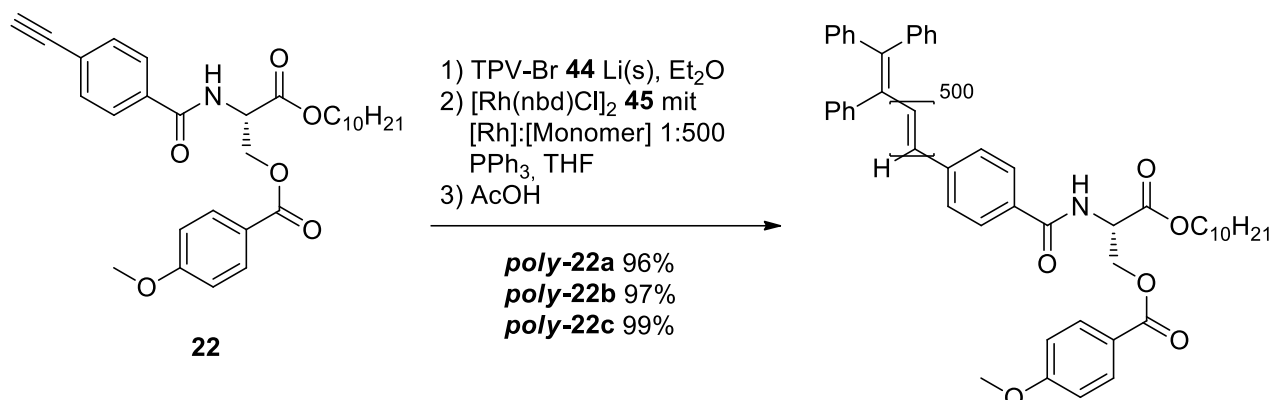


Abbildung 4.4 Links: GP-Chromatogramm von PPA-L-SerDec **poly-20a** in 0.1% TBAF-THF, rechts: Temperaturabhängiges CD/UV-Spektrum von PPA-L-SerDec **poly-20a** in CHCl_3

4.1.2.3 Polymerisation und Charakterisierung des L-metSerphenol-Monomers

Die Polymerisation des Serin-Derivats **22** erfolgte wie zuvor mit dem Rh-TPV-Initiatorsystem in guten bis nahezu quantitativen Ausbeuten (Schema 4.11). Die erniedrigte Ausbeute der Charge **poly-22a** war hierbei auf eine zu optimierende Aufarbeitung zurückzuführen. Die in großen Ansätzen (5 g) durchgeführten Polymerisationen wurden in großen Mengen (1.5 l) Methanol gefällt. Um ein mehrmaliges, portionsweises Zentrifugieren des gefällten Polymers aufgrund des erhöhten Zeitbedarfs zu vermeiden, wurde versucht die überstehende Lösung zu dekantieren. Kleinere, obenauf schwimmende Partikel des ausgefallenen Polymers gingen

hierbei verloren. Offenbar machte sich der Verlust stärker bemerkbar als zunächst angenommen. Aus diesem Grund wurde bei den weiteren Polymerisationen auf das Dekantieren verzichtet. Stattdessen wurde in mehreren Portionen zentrifugiert.



Schema 4.11 Rh-TPV-initiierte Polymerisation zur Herstellung von PPA-L-metSerphenolDec **poly-22**.

Die GP-Chromatogramme der PPA-L-metSerphenol-Chargen **poly-22a-c** sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Alle Chromatogramme zeigen hierbei eine enge Molekulargewichtsverteilung. Das Signal bei $t \sim 10$ min stellt ein Messartefakt des GPC-Systems dar, wie A. KREITER durch vergleichende GPC-Messungen in DMF auf einer alternativen Säule zeigen konnte.^[141]

Die temperaturabhängigen CD- und UV-Spektren der Polymere sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Der negative Cotton-Effekt bei $\lambda \sim 365$ nm weist auf eine linksgängige helikale Struktur hin.^[136] Diese ist über den gesamten gezeigten Temperaturbereich stabil und nimmt lediglich geringfügig aus den an anderer Stelle genannten Gründen ab. Der Vergleich der drei Spektren zeigt deren hohe Ähnlichkeit, lediglich die Absolutwerte unterscheiden sich minimal. Dies unterstreicht erneut die sehr gute Reproduzierbarkeit der Rh-TPV-Methodik im Reaktor.

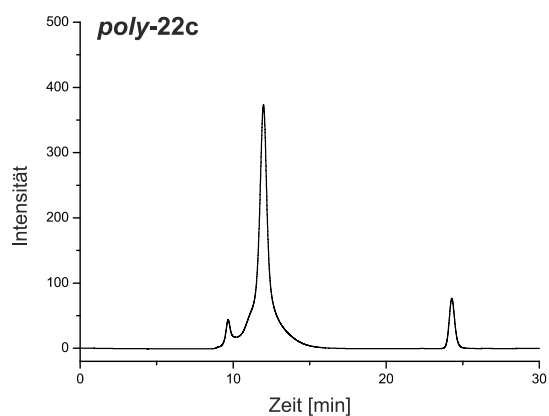
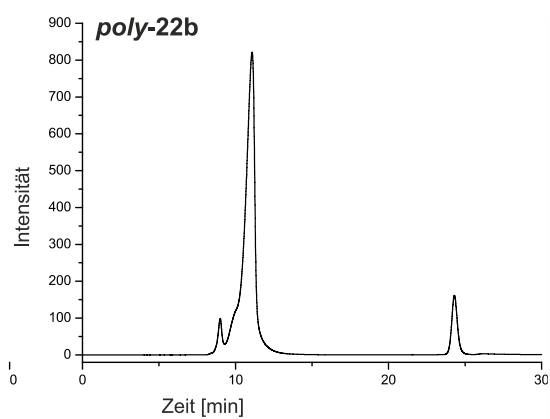
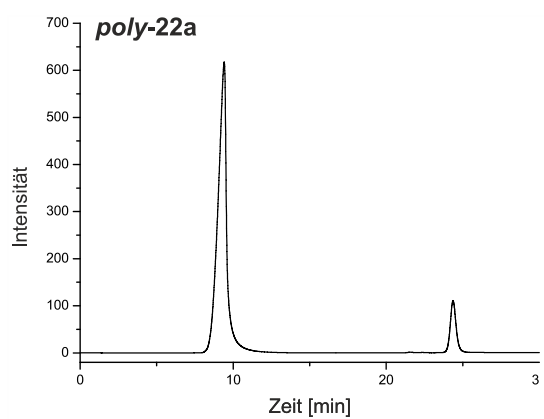


Abbildung 4.5 GP-Chromatogramme der PPA-L-metSerphenol-Chargen *poly-22a-d* (THF).

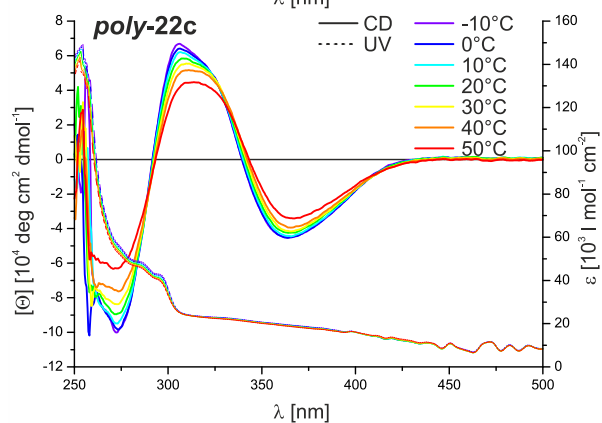
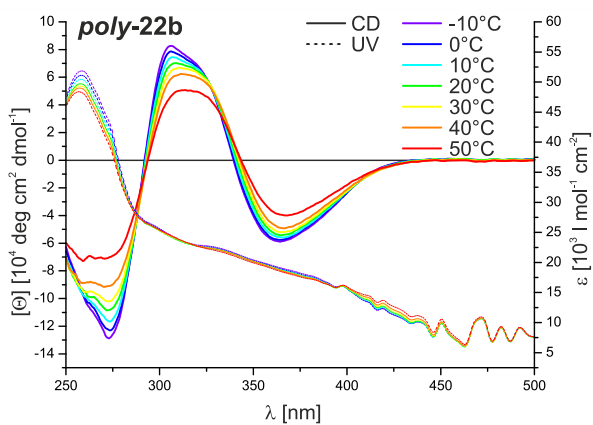
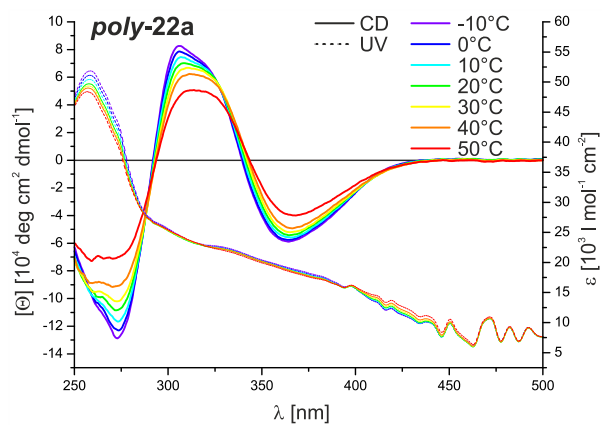


Abbildung 4.6 Temperaturabhängige CD- und UV-Spektren von *poly-22a-d* in CHCl_3 .

Wie in diesem Kapitel gezeigt werden konnte, verliefen die Rh-TPV-katalysierten Polymerisationen des L-Ala- und L-Serinmonomers in Anlehnung an die Vorarbeiten von A.KREITER^[141] völlig unproblematisch. Im Sinne belastbarer anschließender Untersuchungen zum Einsatz von Poly(phenylacetylenen) in gemischt lyotrop-flüssigkristallinen Phasen ist eine hohe Repdrouzierbarkeit unabdingbar. Dies scheint, wie die hier präsentierten Ergebnisse zeigen, mit der neu entwickelten Rh-TPV-Methodik der Fall zu sein.

4.1.3 NMR-Teil A: mLLC (mixed lyotropic liquid crystal)

Die in diesem Kapitel vorgestellten flüssigkristallinen Mischkristalle sind nach dem Schema PPA1/PPA2-mLLC (z.B. Ala/Val-mLLC) benannt. Die Benennung der jeweiligen NMR-Proben verläuft nach dem Schema PPA1/PPA2-mLLC-##. Die entsprechenden Zusammensetzungen der Proben findet sich in Abschnitt 6.6.1, Tabelle 6.16. Die Nummerierung erfolgt hierbei über die diversen mLLCs hinweg fortlaufend.

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Poly(phenylacetylene) sollten hinsichtlich ihrer Orientierungseigenschaften in flüssigkristallinen Mischkristallen (mLLC = *mixed lyotropic crystal*) untersucht werden. Hierbei wird das Repertoire an PPAs durch im Arbeitskreis vorhandene Polymere PPA-L-ValDec **poly-12** und das benzylierte, glutamatbasierte PPA-L-GluBn₂ **poly-18** erweitert.^[141] Die GPC-Chromatogramme und temperaturabhängigen CD- und UV-Spektren sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

Die beiden Valin-basierten Polymere **poly-12a** (AP-418) und **poly-12b** (AP-431) zeigen einen positiven Cottoneseffekt für $\lambda \approx 365$ nm in Chloroform. Dies lässt auf eine rechtsgängige Helix schließen. Die GP-Chromatogramme zeigen enge Molekulargewichtsverteilungen unterhalb des MWC der GPC-Säule. Die im Schaubild angegebenen mittleren Molekulargewichte sind aufgrund der bereits angesprochenen Unzulänglichkeiten des PS-Standards lediglich als Relativwerte zu verstehen.

Das Glutamin-basierte Polymer **poly-18a** (AP-442) weist unterhalb 0°C einen negativen Cottoneseffekt bei $\lambda \approx 365$ nm und somit mutmaßlich eine linksgängige Helix in Chloroform auf.^[136] Bei höheren Temperaturen verschwindet der Effekt. NMR-Untersuchungen zeigen aber das PPA-L-GluBn₂ auch bei diesen Temperaturen als enantiodifferenzierendes Alignment-Medium verwendbar ist.^[141] Zwar könnte dieses Verhalten neben der helikalen Chiralität auf die weiterhin vorhandene Zentrochiralität im Polymer zurückführbar sein, jedoch sind solche Überlegungen rein spekulativ. Die Befunde zeigen jedoch die eingeschränkte Vergleichbarkeit von CD-Spektren und den Verhältnissen im Flüssigkristall. Die Konzentrationsunterschiede liegen um den Faktor 10⁴. Es ist durchaus denkbar, dass die Polyacetylene im Flüssigkristall eine erhöhte thermische Stabilität bezüglich ihres helikalen Rückgrats aufweisen. Qualitative CD-Untersuchungen an LLC-Filmen von AP-442 in der Dissertation von A. KREITER deuten auf eine vorhandene helikale Struktur oberhalb von 0°C hin.^[141]

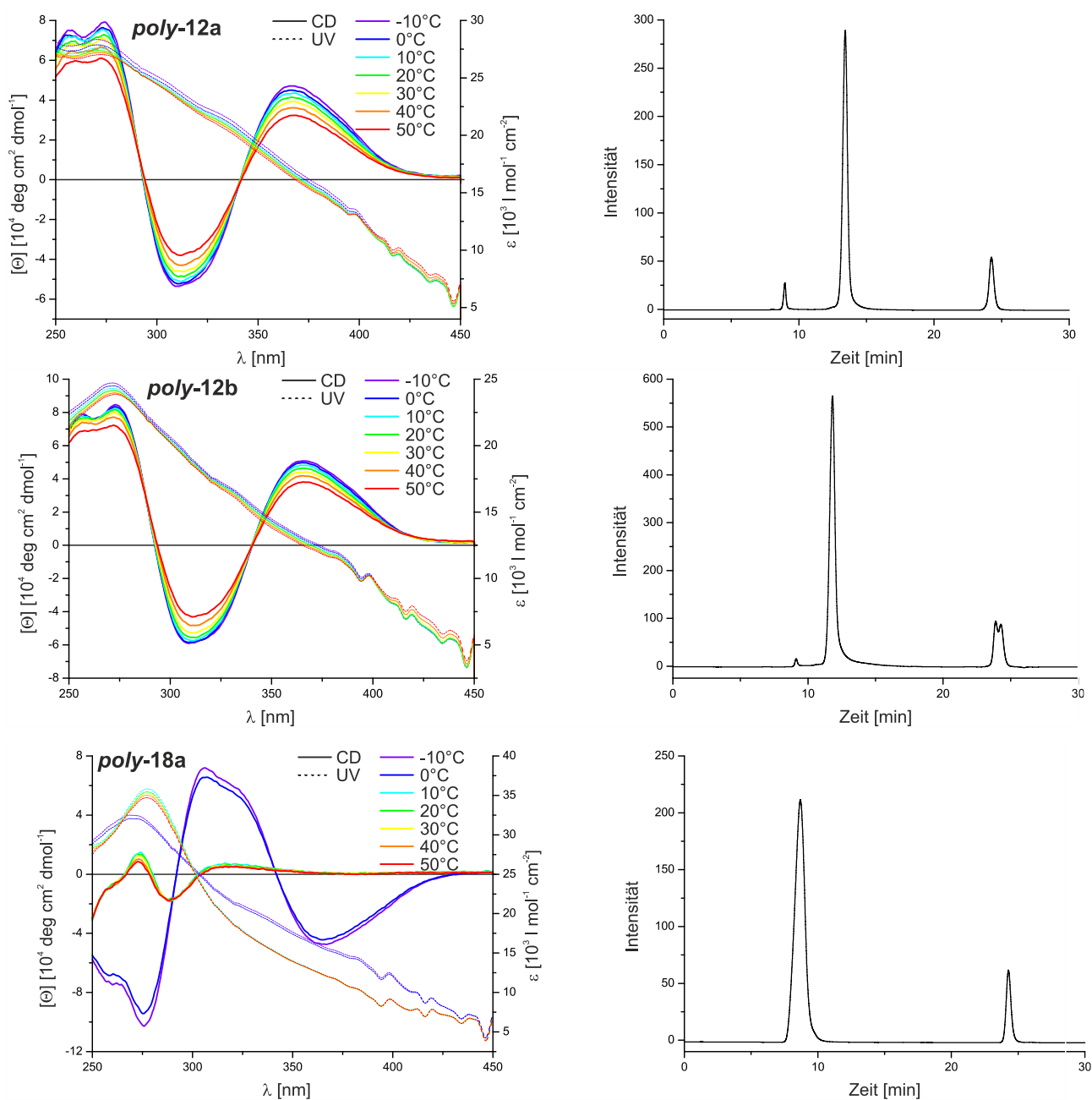


Abbildung 4.7 Temperaturabhängige CD-/UV-Spektren (CHCl₃) und GP-Chromatogramme (THF) der aus der Dissertation von A. KREITER übernommenen Poly(phenylacetylene) PPA-L-Val **poly-12a** (AP-418 1:500) und **poly-11b** (AP-431 1:1000) sowie PPA-L-GluBn₂ **poly-18a** (AP-442 1:1000).^[141]

In Anlehnung an die Ergebnisse von LESOT^[117] (vgl. Kapitel 2.4.1.1) waren Mischungen aus Polymeren unterschiedlich polarer Seitenketten besonders interessant. Zum generellen Verständnis waren aber auch Kombinationen aus PPAs sehr ähnlicher Polarität von großem Interesse. Im Rahmen einer in die Dissertation eingegliederten Bachelor-Thesis wurde ein solches System aus PPA-L-AlaDec und PPA-L-ValDec untersucht (siehe Abschnitt 4.1.3.1).^[179] Wie in Kapitel 3 dargestellt, wiesen die beiden Polymere PPA-L-ValDec und PPA-L-SerDec die

größten erreichbaren Polaritätsdifferenzen der bislang im Arbeitskreis vorhandenen Poly(phenylacetylene) auf. Eine Untersuchung von mLLCs aus diesen beiden Derivaten erschien deshalb besonders interessant (siehe Abschnitt 4.1.3.2).

Bis heute zeigen LLC-Phasen des PPA-L-ValDec die beste literaturbekannte Enantiodifferenzierung für IPC.^[50] In einer Breitbandstudie im Rahmen der Dissertation von A. KRUPP wurde unter anderem die prinzipielle Unterscheidbarkeit der Campher-Enantiomere gezeigt.^[49] Beim modifizierten Serin-Derivat PPA-L-metSerphenolDec verhält es sich bezüglich der Enantiodifferenzierung von IPC und Campher umgekehrt. Die Untersuchung von mLLCs aus diesen beiden Polymeren erschien aus den dargelegten Gründen besonders interessant (siehe Abschnitt 4.1.3.3).

Den beiden Poly(phenylacetylenen) PPA-L-ValDec und PPA-L-GluBn₂ liegen, neben der Wasserstoffbrückenstabilisierung der Helix, zwei unterschiedliche Stabilsierungsmechanismen zu Grunde. Im Fall von PPA-L-ValDec wird dies vermutlich durch VAN DER WAALS-Wechselwirkungen der Alkylketten erreicht, bei PPA-L-GluBn₂ hingegen kommt es wahrscheinlich zum π - π -Stacking der Phenylringe. Inwiefern sich diese beiden Esterfunktionalitäten in gemischten LLCs einsetzen lassen war ebenfalls Gegenstand der hier präsentierten Untersuchungen (siehe Abschnitt 4.1.3.4). Komplettiert wurde das Ensemble an untersuchten mLLCs durch die Kombination aus PPA-L-metSerphenolDec und PPA-L-GluBn₂.

4.1.3.1 mLLC: PPA-L-AlaDec und PPA-L-ValDec

Zunächst galt zu klären ob Poly(phenylacetylene) unterschiedlicher Seitenketten generelle Mischbarkeit zeigen. Dies wurde zunächst am Beispiel des ternären Systems PPA-L-AlaDec *poly-11* und PPA-L-ValDec *poly-12* in CDCl_3 untersucht (Abbildung 4.8; im Folgenden Ala/Val-mLLC).

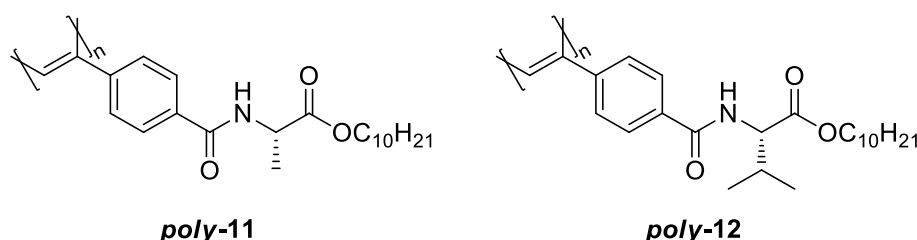


Abbildung 4.8 Strukturformeln der beiden im Mischkristall Ala/Val-mLLC verwendeten Poly(phenylacetylene) PPA-L-ValDec *poly-12* und PPA-L-AlaDec *poly-11*.

Es wurden die Polymerchargen *poly-12s* (PPA-L-ValDec, AP418, 1:500)^[141] und *poly-11b* (PPA-L-AlaDec, KW-SF-15, 1:500)^[179] eingesetzt. Maßgeblich für die Mischbarkeit war neben optischer Homogenität der Nachweis eines einzelnen, über die gesamte Länge einer mLLC-Probe gemessenen ²H-Dubletts, hervorgerufen durch eine kombinierte Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q$. Die ²H-Image-Spektren ausgewählter Probenzusammensetzungen sind in Abbildung 4.9 gezeigt. Die Spektren zeigen unabhängig vom Molenbruch parallele, d.h. homogene Verläufe der Quadrupolaufspaltung in z-Richtung. Auffällig ist der scheinbar nicht-lineare Verlauf der Kopplung. Dies konnte jedoch auf einen Vorzeichenwechsel der Kopplung zurückgeführt werden, wie an späterer Stelle gezeigt wird.

Ein Nachteil von LLC-Phasen gegenüber SAG-Systemen ist die minimal erforderliche Mesogenkonzentration c_{krit} . Diese ist für ein gegebenes Polymer/Lösungsmittel-System immanent, woraus eine minimale Orientierungsstärke resultiert. Die Kombination ausgesuchter Polymerparameter, wie z.B. die relativ niedrige kritische Konzentration von PPA-L-AlaDec und die exzellente Enantiodiskriminierung von PPA-L-ValDec, stellt ein erstrebenswertes Ziel dar. Aus diesem Grund wurde die kritische Konzentration verschiedener mLLC-Kombinationen untersucht (Abbildung 4.10).

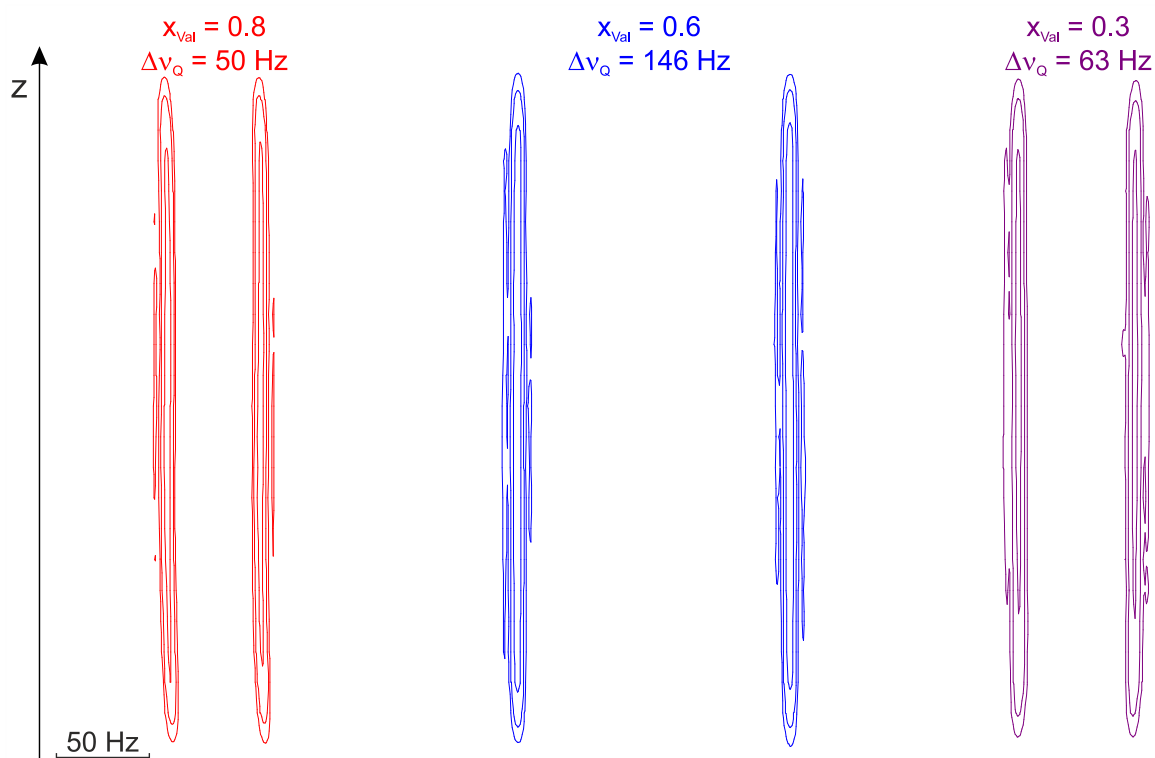


Abbildung 4.9 ^2H -Image-NMR-Spektren (76 MHz, 300 K, CDCl_3) ausgewählter mLLC-Phasen von PPA-L-AlaDec und PPA-L-ValDec. Rot: 17.0% w/w, Ala/Val-mLLC-4 ($x_{\text{Val}}=0.81$, 300 K, 20.4 mg (-)- α -Pinen). Blau: 17.1% w/w, Ala/Val-mLLC-6 ($x_{\text{Val}}=0.62$, 300 K, 20.6 mg (-)- α -Pinen). Grün: 17.0% w/w, Ala/Val-mLLC-9 ($x_{\text{Val}}=0.30$, 300 K, 21.6 mg (-)- α -Pinen). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

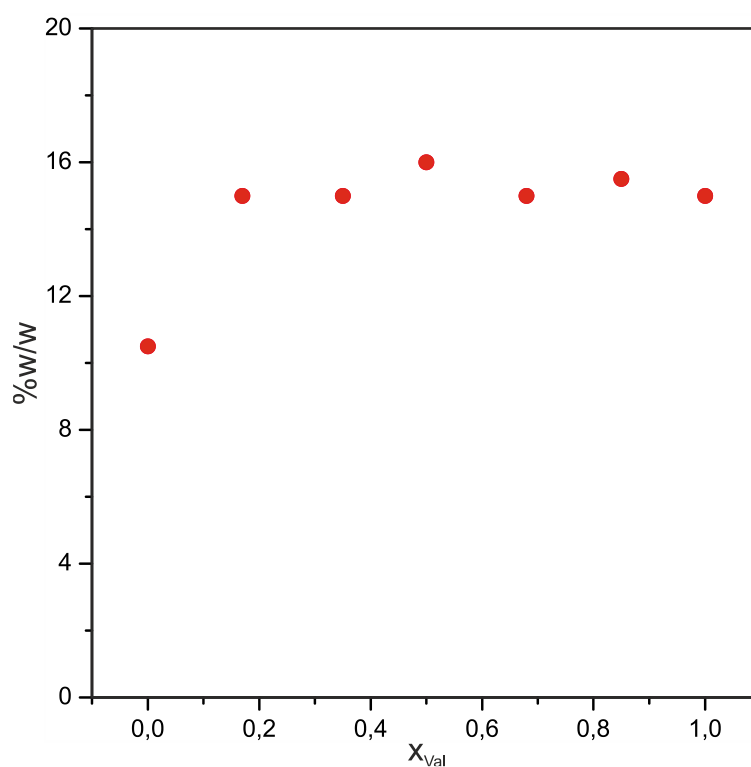


Abbildung 4.10 Kritische Konzentration der Ala/Val-mLLCs in Abhängigkeit des Molenbruchs x_{Val} .

Die kritischen Konzentrationen der verwendeten Polymere wurden zuvor zu 10.5 % ($c_{\text{krit, Ala}}$) und 15.0 % ($c_{\text{krit, Val}}$) bestimmt. Dabei gilt die kritische Konzentration als unterschritten, wenn im ^2H -Spektrum erste Anzeichen eines isotropen Signals erkenntlich sind. Es konnte kein c_{krit} -absenkender Einfluss von PPA-L-AlaDec auf PPA-L-ValDec festgestellt werden, vielmehr dominiert hier letzteres.

Die vorzeichensensitive Bestimmung der Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q$ gelang in Analogie zur Literatur.^[180] Der Quotient der Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q$ und der dipolaren Kopplung $^1D_{\text{CH}}$ ist demnach eine Konstante (11), wenn es nur einen C-D-Vektor gibt:

$$\frac{\Delta\nu_Q}{^1D_{\text{CH}}} = - \frac{24 \cdot \pi^3 \cdot q_{\text{CD}} \cdot r_{\text{CH}}^3}{\mu_0 \cdot \gamma_{\text{C}} \cdot \gamma_{\text{H}} \cdot h} \quad (11)$$

q_{CD}	quadrupolare Kopplungskonstante	γ_i	gyromagnetisches Verhältnis des Kerns i
r_{CH}	Bindungsabstand	h	Planck-Konstante
μ_0	magnetische Feldkonstante		

Für Chloroform ergibt sich ein Wert von -11.08. Durch vorzeichensensitive Bestimmung der dipolaren Kopplung $^1D_{\text{CH}}$ aus der Gesamtkopplung $^1T_{\text{CH}}$ (vgl. Gleichung (4), Kapitel 2.1.2) kann auch die Quadrupolaufspaltung mit korrektem Vorzeichen bestimmt werden. Dies ist möglich, da die skalare Kopplung $^1J_{\text{CH}}$ immer positive Werte annimmt. Für Chloroform gilt $^1J_{\text{CH}} = 209.0$ Hz. Der Verlauf der Gesamtkopplung $^1T_{\text{CH}}$ und der Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q$ in Abhängigkeit des Molenbruchs ist in Abbildung 4.11 gezeigt.

Der molenbruchabhängige Verlauf der Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q$ von Ala/Val-mLLCs zeigt einen nahezu linearen Verlauf. Unter den Rahmenbedingungen wie sie LESOT für Mischphasen postulierte,^[117] kann ein Lösungsmittelmolekül zu einem gegebenen Zeitpunkt nur jeweils mit einem Polymer interagieren. Es kann geschlussfolgert werden, dass CDCl_3 gegenüber PPA-L-AlaDec und PPA-L-ValDec sehr ähnliche Affinitäten aufweist. Abweichungen im Verhalten sind eher auf Fehler bei der Probenpräparation, NMR-Messung oder der Auswertung zurückzuführen.

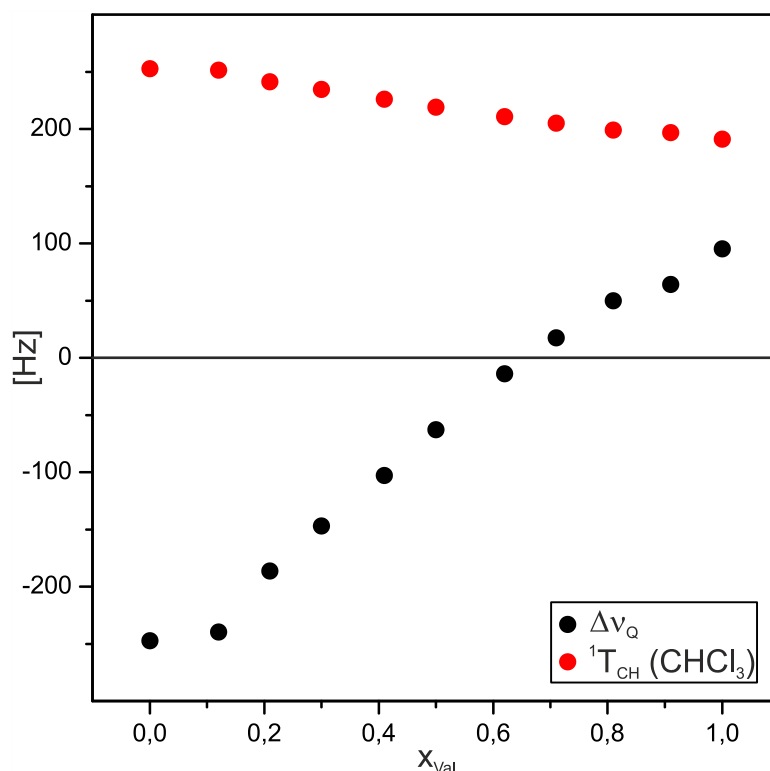


Abbildung 4.11 Molenbruchabhängiger Verlauf der Quadrupolaufspaltung (schwarz) und Gesamtkopplung $^1T_{\text{CH}}$ (rot) des Lösungsmittelsignals in Ala/Val-mLLCs (500 MHz, CDCl_3 , 300 K, 16.9% - 17.1% w/w, 20 - 22 mg (-)- α -Pinen.

Im nächsten Schritt sollten die Orientierungseigenschaften der mLLCs analysiert werden. PPA-L-ValDec zeigt ein exzellentes enantiodifferenzierendes Verhalten für IPC. PPA-L-AlaDec hingegen orientiert IPC zu stark, sodass aufgrund verbreiteter Signale keine Auswertung der HSQC-CLIP-Spektren möglich ist. Es wurde nun untersucht, wie IPC in mLLCs der beiden PPAs orientiert wird. Es zeigt sich, dass bereits geringe Mengen PPA-AlaDec ($x_{\text{Ala}} = 0.09$) im flüssigkristallinen Mischkristall eine zu starke Orientierung für IPC induzieren. Dies ist am Beispiel des Signals C5/H5 in Abbildung 4.12 gezeigt.

Im Folgenden wurde deshalb versucht, die Enantiomere des α -Pinens in PPA-Ala/Val-mLLCs zu untersuchen. Dies gelang über den kompletten Mischbereich mit hoher spektraler Qualität. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4.13 exemplarisch die Superposition zweier HSQC-CLIP-Spektren beider Enantiomere gezeigt. Sämtliche dipolare Kopplungen konnten über den gesamten Mischbereich für beide Enantiomere extrahiert werden. Die lineare Korrelation experimenteller und zurückgerechneter RDCs ist im Anschluss in Abbildung 4.14 gezeigt.

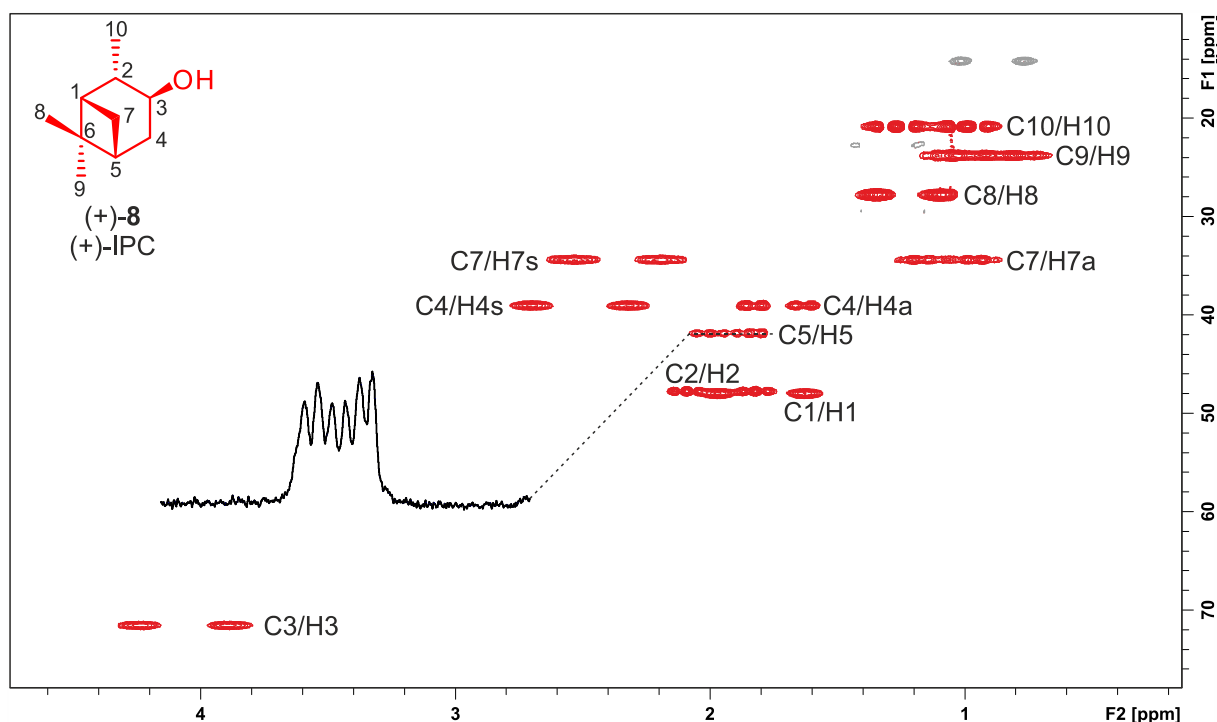


Abbildung 4.12 HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, CDCl_3 , 300K) einer Ala/Val-mLLC-Phase von (+)-IPC (Ala/Val-mLLC-1, 17.0% w/w, $x_{\text{Val}}=0.91$, 24.4 mg (+)-IPC). Eine Zuordnung der Signale findet sich im Anhang. Polymerrestsignale sind in grau dargestellt. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

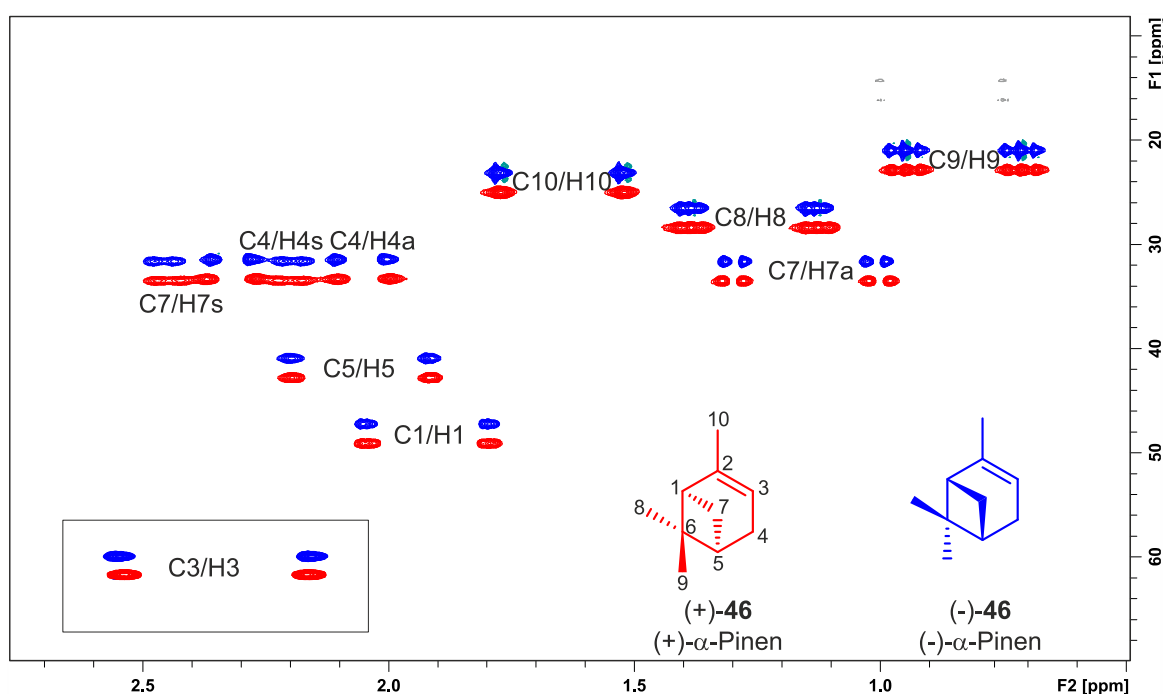


Abbildung 4.13 Superposition zweier HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, CDCl_3 , 300K) in Ala/Val-mLLC-Phase von α -Pinen. Im Kästchen sind die tieffeldverschobenen C3/H3-Signale gezeigt, die chemische Verschiebungsskala sind hierfür irrelevant (rot, Ala/Val-mLLC-18, 17.0% w/w, $x_{\text{Val}} = 0.46$, 20.5 mg (+)- α -Pinen; blau, Ala/Val-mLLC-7, 17.0% w/w, $x_{\text{Val}} = 0.50$). Eine Zuordnung der Signale findet sich im Anhang. Polymerrestsignale sind in grau dargestellt. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

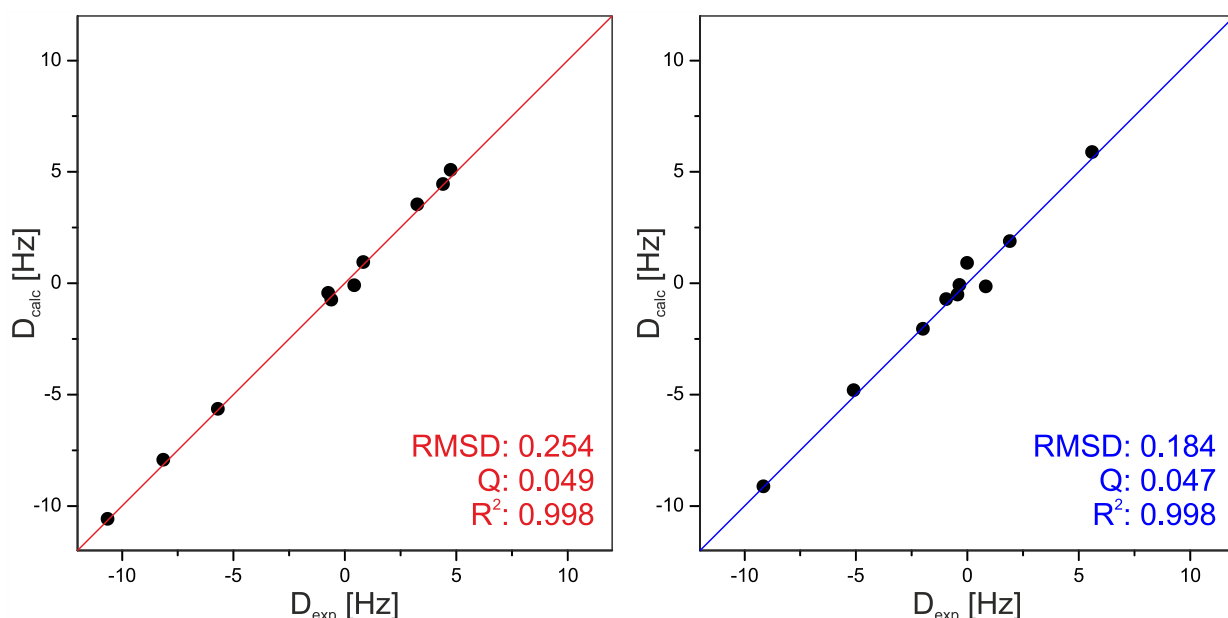


Abbildung 4.14 Lineare Korrelation experimenteller und per SVD-Analyse zurückgerechneter dipolaren Restkopplungen. Rot: Ala/Val-mLLC-18, 17.0% w/w, $x_{\text{Val}} = 0.46$, 20.5 mg (+)- α -Pinen, blau: Ala/Val-mLLC-7, 17.0% w/w, $x_{\text{Val}} = 0.50$). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

Für (+)- α -Pinen ist die Auftragung sämtlicher $^1D_{\text{CH}}$ in Abhängigkeit des Molenbruchs x_{Val} in Abbildung 4.15 dargestellt. Während für die C1/H1-Kopplung kein Trend erkennbar ist, zeigt die C3/H3-Kopplung einen leicht linearen Anstieg von PPA-ValDec ($x_{\text{Val}} = 1.00$) zu PPA-AlaDec ($x_{\text{Val}} = 0.00$). Dies schien auch für die Kopplung C7/H7s zu gelten, jedoch waren die Veränderungen bei einem angenommenen Fehler der Kopplungsbestimmung von 0.5 Hz nicht signifikant. Für die C5/H5-Kopplung ließ sich ein sukzessiver Vorzeichenwechsel beobachten, während die Kopplungen der Methylenprotonen des Kohlenstoffs C4 ebenfalls eine im Trend lineare Zunahme von PPA-ValDec hin zu PPA-AlaDec zeigten. Die C7/H7a-Kopplung zeigt hingegen keine signifikante Änderung in Abhängigkeit des Molenbruchs. Die nach GRIESINGER^[181] aus den C-H-Kopplungen der Methylgruppen am C6-Atom berechneten C-C-Kopplungen zeigen stetige Zunahmen der RDC-Größen mit steigendem Anteil an PPA-AlaDec. Für die Methylgruppe C10 konnte dies nicht beobachtet werden. Es sei erwähnt, dass keine Normierung der Kopplungen auf die quadrupolare Aufspaltung der jeweiligen Probe vorgenommen wurde. Dies war aufgrund des oben gezeigten Vorzeichenwechsels der Beiträge zur Gesamt-Quadrupolkopplung der beiden PPAs nicht möglich.

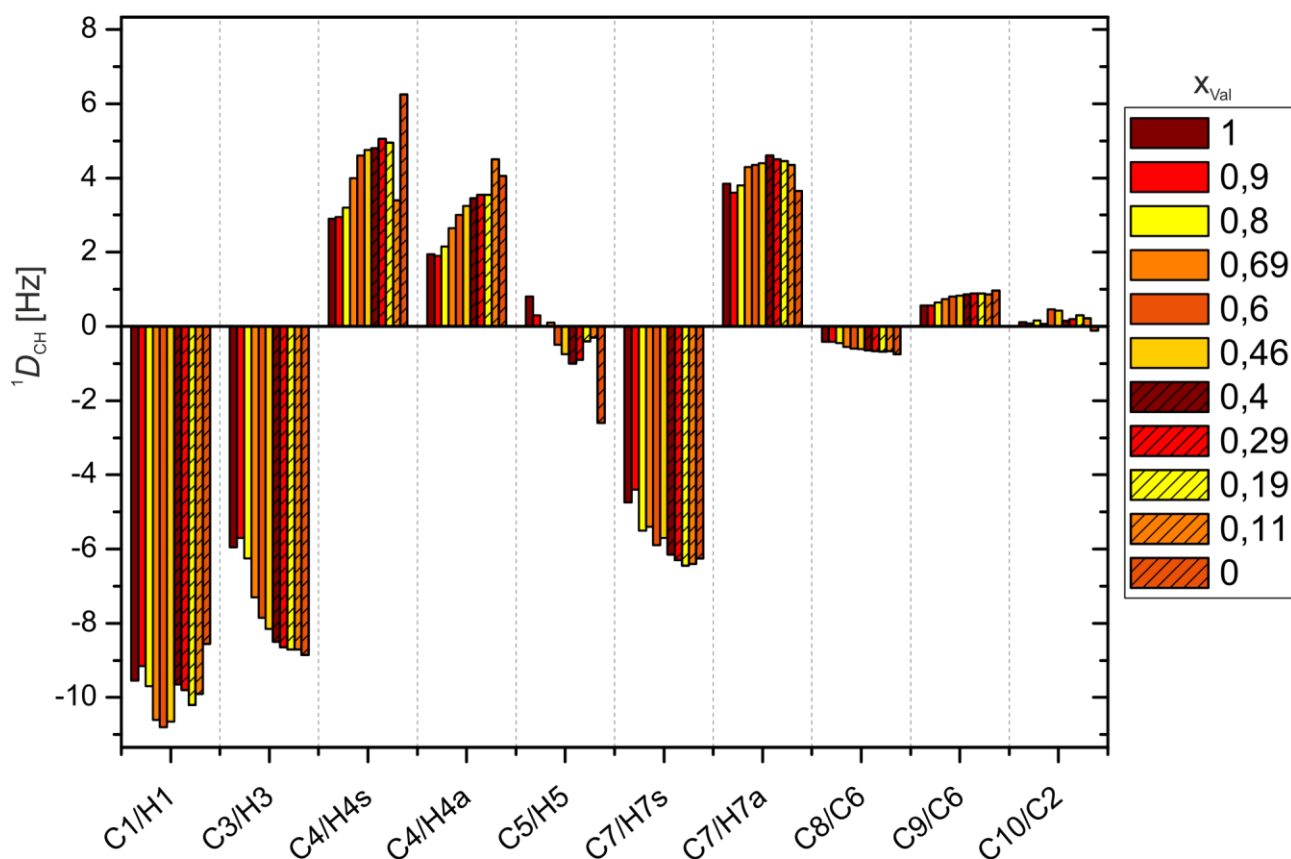


Abbildung 4.15 Dipolare Kopplungen $^1D_{CH}$ für (+)- α -Pinen aus HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, $CDCl_3$, 300K) in Ala/Val-mLLC-Phasen (Ala/Va-mLLC-13-24). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

Die Auftragung der jeweiligen $^1D_{CH}$ -Kopplungen für das enantiomere (-)- α -Pinen ist in Abbildung 4.16 gezeigt. Für die C1/H1-Kopplung ist kein signifikanter Trend auszumachen. Die C3/H3-Kopplung hingegen zeigt erneut wiederum den leicht linearen Anstieg von PPA-Val zu PPA-Ala. Am deutlichsten tritt die Veränderung am Beispiel der Methylenkopplung C4/H4s zu Tage. Hier kann eine nahezu doppelt so große dipolare Kopplung im Vergleich der beiden Reinphasen beobachtet werden. Die Zunahme lässt sich hierbei, unter Berücksichtigung des angenommenen Auswertungsfehlers, linear mit abnehmendem PPA-Val-Molenbruch x_{Val} beobachten. Umgekehrt verhält es sich bei der C7/H7a-Kopplung, diese nimmt linear ab und vollzieht in der Ala-Reinphase sogar einen Vorzeichenwechsel. Im Falle der übrigen Kopplungen können keine signifikanten Veränderungen festgestellt werden. Auch hier wurde keine Normierung der dipolaren Kopplungen aus den bereits genannten Gründen vorgenommen.

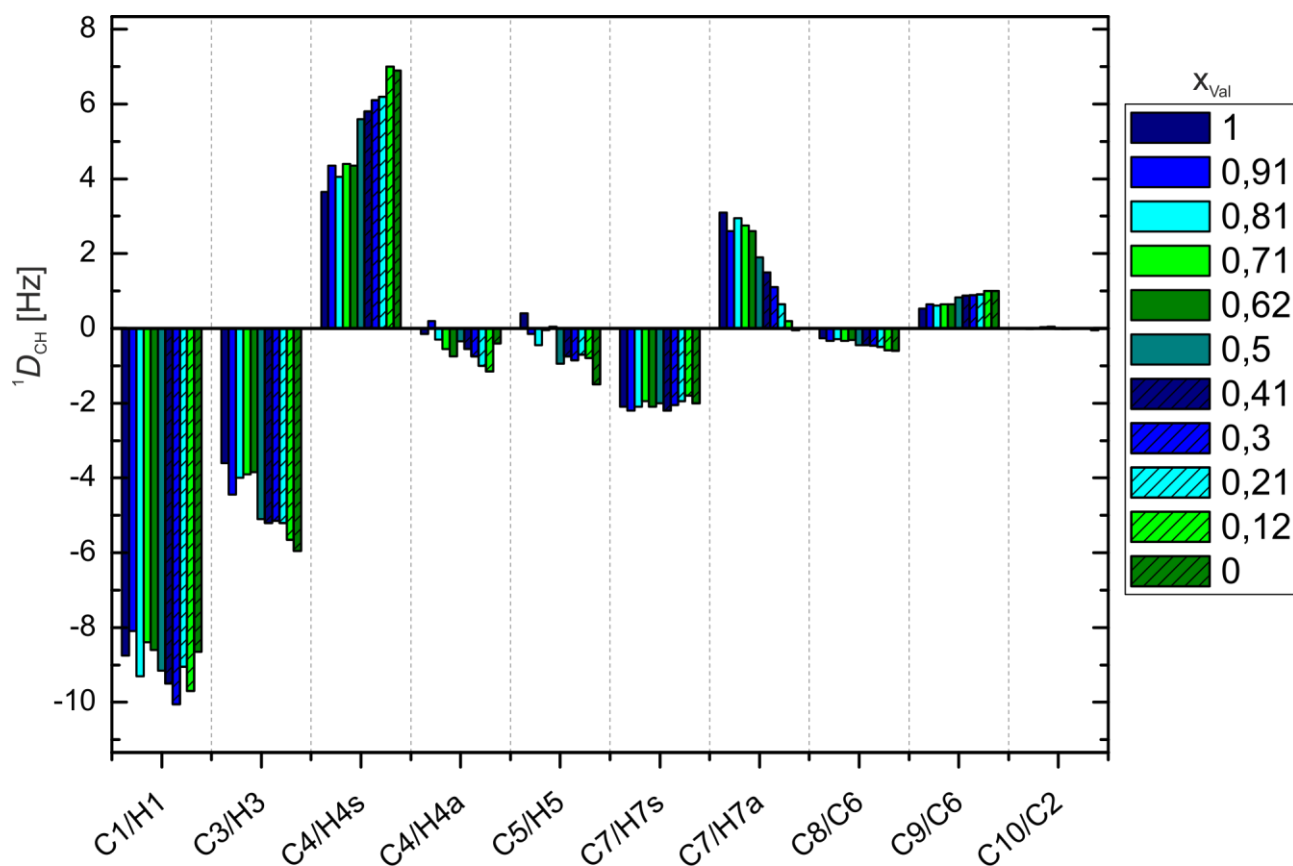


Abbildung 4.16 Dipolare Kopplungen $1D_{CH}$ für (-)- α -Pinen aus HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, $CDCl_3$, 300K) in Ala/Val-mLLC-Phasen (Ala/Va-mLLC-2-12+24). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

Für beide Enantiomere des α -Pinen können vereinzelte, wenn auch marginale, Änderungen in den dipolaren $1D_{CH}$ -Kopplungen in Abhängigkeit des Molenbruchs x_{Val} festgestellt werden. Der lineare Zusammenhang lässt hierbei auf keinerlei erhöhte Affinität des Analyten gegenüber einem der beiden PPAs schließen. Dies entspricht der Erwartungshaltung, da die elektronischen und sterischen Gegebenheiten für PPA-AlaDec und PPA-ValDec sehr ähnlich sind. Der heterochirale Vergleich zwischen beiden α -Pinen-Enantiomeren erfolgte via GCB-Analyse (vgl. Kapitel 2.3.2). Die Präferenz eines Analyten gegenüber einem Polymer müsste sich hierbei in einem nicht-linearen Verlauf des GCBs in Abhängigkeit des Molenbruch x_{Val} manifestieren. Die Auftragung des GCBs gegen den Molenbruch x_{Val} ist in Abbildung 4.17 gezeigt und zeigt in guter Näherung einen linearen Verlauf. Abweichungen der einzelnen Datenpunkte vom linearen Verhalten sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf unterschiedliche Probenzusammensetzungen zurück zu führen. So wurde beispielsweise die GCB-Bestimmung für $x_{Val} = 0.5$ mit Proben unterschiedlicher PPA-Val-Anteile ($x_{Val} = 0.46$ für (+)- α -Pinen; $x_{Val} = 0.5$ für (-)- α -Pinen) durchgeführt.

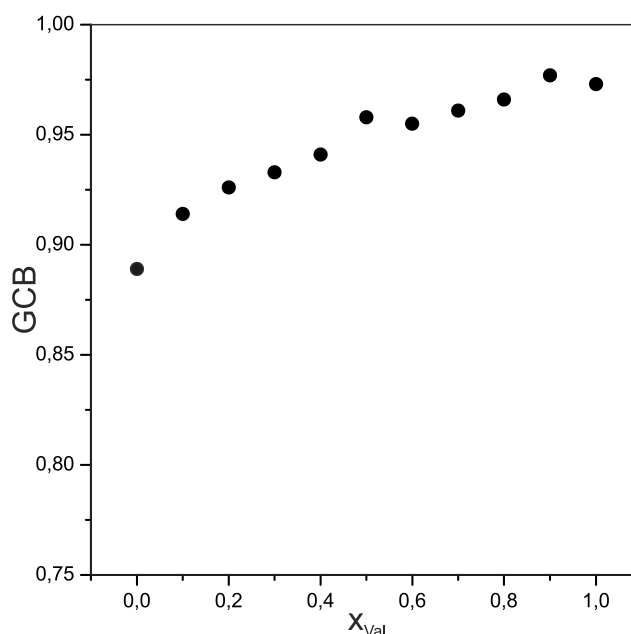


Abbildung 4.17 Heterochiraler GCB-Vergleich der α -Pinen-Enantiomere in PPA-Ala/Val-mLLCs.

Wie in diesem Kapitel gezeigt werden konnte, ist die Kombination zweier PPAs zu homogenen Mischphasen möglich. In der zunächst gewählten Kombination zweier apolarer, sterisch ähnlich anspruchsvollen Polymere konnte kein Hinweis auf nicht-lineares Verhalten gefunden werden. Sowohl der Verlauf der totalen CHCl_3 -Kopplung als auch des quadrupolaren Splittings zeigten lineare Abhängigkeiten vom Molenbruch x_{Val} . Dies galt ebenso für den GCB-Wert am Beispiel des Pinens. Hiermit konnte die Übertragbarkeit der Theorie von LESOT^[117] auf Poly(phenylacetylene) bestätigt werden. Apolare Analyten in Mischphasen ähnlich substituierter Polymere zeigen keinerlei Präferenz gegenüber einem die mLLC ausbildenden Polymer. Laut dieser Hypothese dürfte auch ein polarer Analyt keinerlei erhöhte Affinität gegenüber einem der Polymere zeigen. Leider konnte dies aufgrund starker Orientierung des Analyten IPC in PPA-AlaDec haltigen Phasen nicht untersucht werden.

Im Hinblick auf einen Mehrwert für die RDC-basierte Strukturaufklärung muss dieser dem PPA-mLLC-System AlaDec-ValDec nach bisherigen Erkenntnissen abgesprochen werden. Weder war die Kombination wünschenswerter Eigenschaften möglich, noch konnten linear unabhängige Tensoren erhalten werden.

Deshalb erschien die Betrachtung strukturell stark unterschiedlicher Polymere weitaus interessanter. Im Folgenden sollte untersucht werden ob durch geeignete Wahl LLC-bildender PPAs ein System gefunden werden kann, welches nicht-lineare Orientierungseigenschaften für bestimmte Analyten zeigt.



4.1.3.2 mLLC: PPA-L-ValDec und PPA-L-SerDec

Den wohl größten Unterschied hinsichtlich der Polarität im Spektrum der zur Verfügung stehenden Poly(phenylacetylene) (vgl. Abbildung 4.1) weisen PPA-L-ValDec **poly-12** und PPA-L-SerDec **poly-20** auf. Der sterische Anspruch der beiden Aminosäurereste ist hierbei jedoch durchaus vergleichbar (Abbildung 4.18).

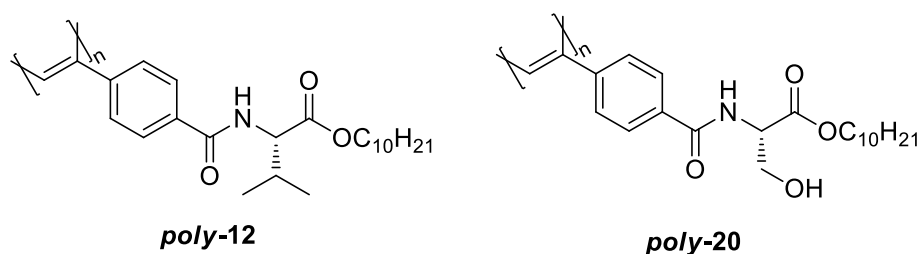


Abbildung 4.18 Strukturformeln der beiden im Mischkristall Val/Ser-mLLC verwendeten Poly(phenylacetylene) PPA-L-ValDec **poly-12** und PPA-L-SerDec **poly-20**.

Durch die Untersuchung des ValSer-mLLC-Systems kann also der Einfluss unterschiedlich polarer Seitenketten isoliert von deren sterischen Ansprüchen untersucht werden. In der Master-Thesis von M. NOLL konnte dem via Rh/Et₃N-Katalyse synthetisiertem PPA-SerDec eine geringe Enantiodifferenzierung für IPC attestiert werden.^[139] Die Reproduktion dieser Ergebnisse im Rahmen der vorliegenden Dissertation mit dem Rh/TPV-Katalysator polymerisierten PPA-L-SerDec gelang jedoch nicht. Es zeigt sich eine viel stärkere Orientierung des (+)-IPCs in PPA-L-SerDec-LLCs (Abbildung 4.19). Dies zeigt sich bereits bei Betrachtung der Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q$, welche in der (+)-IPC-haltigen LLC-Probe um den Faktor 4 höher lag ($\Delta\nu_Q = 204.5$ Hz für (+)-IPC in LLC PPA-L-SerDec; $\Delta\nu_Q = 53.2$ Hz für (+)-IPC in LLC PPA-L-SerDec). Die Beeinflussung der Quadrupolaufspaltung durch verschiedene Enantiomere eines Analyten in dieser Größenordnung ist äußerst ungewöhnlich.

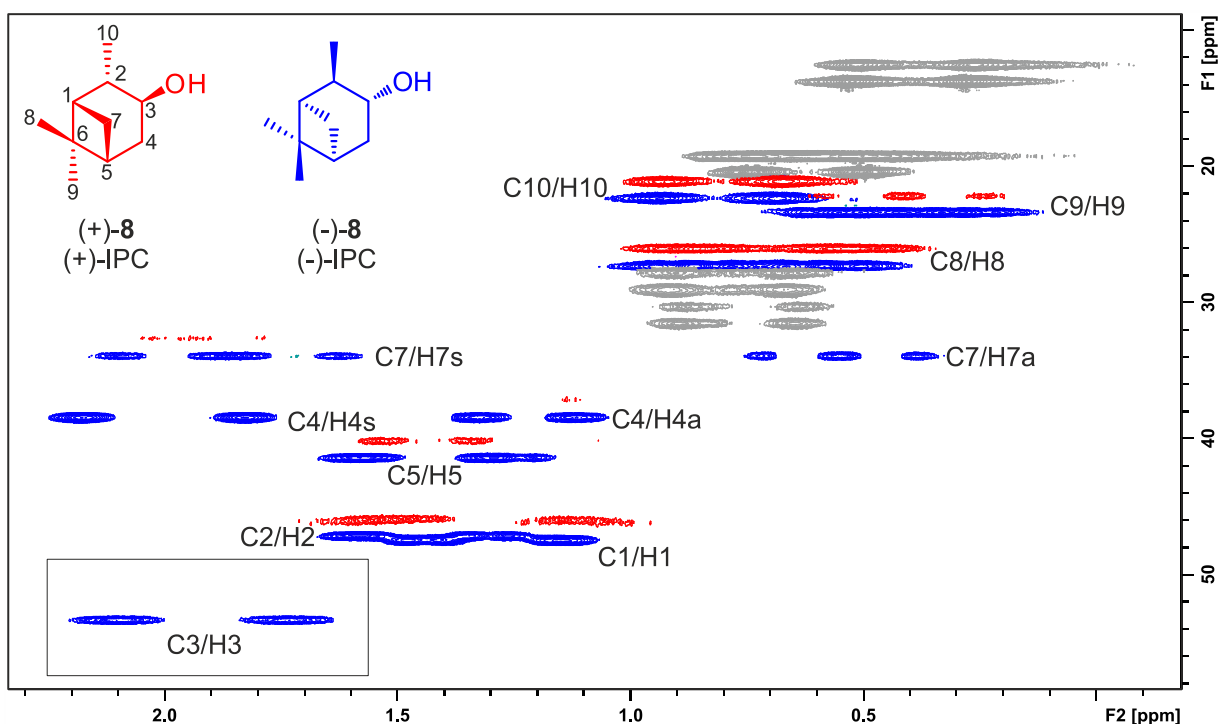


Abbildung 4.19 Superposition zweier HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, CDCl₃, 300K) in PPA-L-SerDec-LLC-Phasen von IPC. Im Kästchen ist das tieffeldverschobene C3/H3-Signale gezeigt, die chemische Verschiebungsskala ist hierfür irrelevant (rot; Val/Ser-mLLC-26, 16.8% w/w, $x_{\text{Ser}} = 1.0$, $\Delta\nu_Q = 204.5$ Hz, 23.1 mg (+)-IPC; blau; Val/Ser-mLLC-27, 15.9% w/w, $x_{\text{Ser}} = 1.0$, $\Delta\nu_Q = 53.2$ Hz, 20.4 mg (-)-IPC). Unten links ist das tieffeldverschobene C3/H3-Signal gezeigt, für (+)-IPC fehlt dies aufgrund starker Verbreiterung. Eine Zuordnung der Signale findet sich im Anhang. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

Unter der Voraussetzung, dass die unterschiedlichen Polymerendgruppen keinerlei Einfluss auf die Orientierung des Analyten haben, was bei der gegebenen Kettenlänge plausibel erscheint, muss dieser Umstand auf eine unterschiedliche Kettenlängenverteilung zurückzuführen sein. Dies ist in der Regel für Vergleiche zwischen Rh/Et₃N- und Rh-TPV-katalysierten Polymerisationen der Fall.^[141] Aufgrund der unzureichenden GPC-Analytik für beide Polymere kann hierüber jedoch nur gemutmaßt werden. Solche *mismatched*-Fälle, also schwer auswertbare RDCS für bestimmte Enantiomer/Polymerkonfigurations-Paarungen, konnten bereits für Polyisotrile beobachtet werden.^[131, 132] Es ist anzunehmen, dass (+)-IPC im enantiomorphen Polymer PPA-D-SerDec hinreichend gut orientiert wird, während (-)-IPC eine zu starke Orientierung aufweist. Dies wurde in der vorliegenden Dissertation jedoch nicht weiter untersucht.

Die Auswertung der dipolaren Kopplungen für (-)-IPC gelang jedoch für alle Signale (Abbildung 4.20 links). Die Gegenüberstellung der experimentellen Kopplungen mit denen von RDC@hotFCHT per SVD-Analyse bestimmten theoretischen Werten liefert hierbei eine sehr gute lineare Korrelation (Abbildung 4.20 rechts).

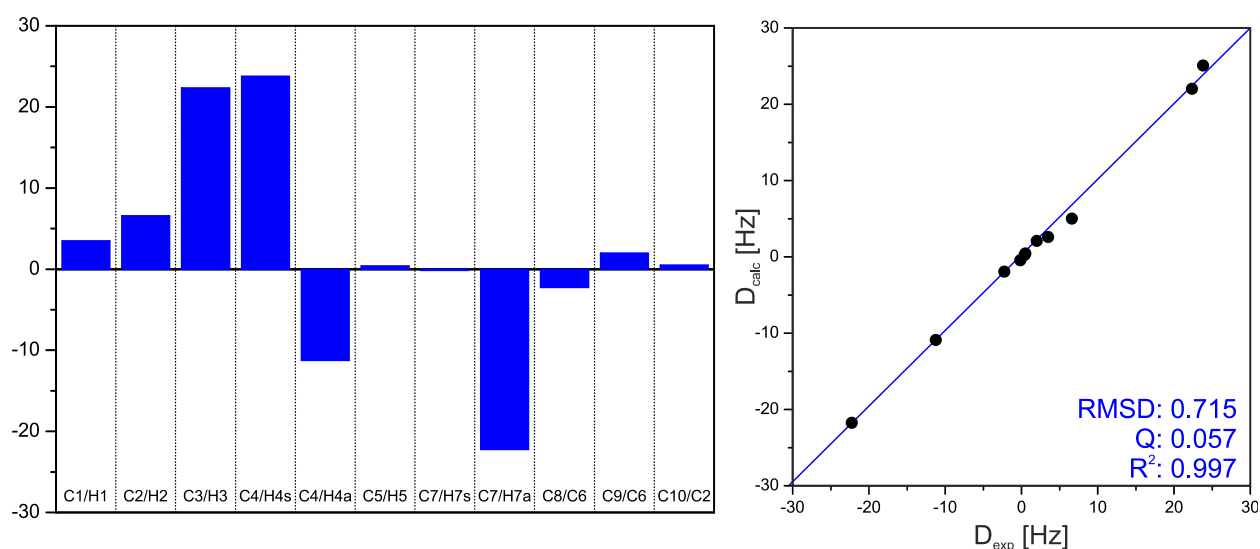


Abbildung 4.20 Links: Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-IPC in PPA-SerDec (500 MHz, CDCl_3 , 300 K, Val/Ser-mLLC-27, $x_{\text{Ser}} = 1.0$, 15.9% w/w, $\Delta\nu_Q = 53.2$ Hz, 20.4 mg (-)-IPC). Rechts: Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $^1D_{\text{CH}}$ mit den zurückgerechneten Werten. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

Nichtsdestotrotz wurden Versuche unternommen IPC in ValSer-mLLCs zu orientieren. Im Fall von (+)-IPC wurde indes kein abschwächender Orientierungseffekt von PPA-ValDec auf PPA-SerDec in mLLCs diverser Kompositionen festgestellt. In keiner untersuchten Zusammensetzung konnte (+)-IPC in zufriedenstellender Spektrenqualität orientiert werden. Obwohl (-)-IPC in PPA-SerDec-Phasen ausreichend gut orientiert wird, gilt dies nicht für mLLCs in Kombination mit PPA-ValDec. Lediglich für drei Probenzusammensetzungen ($x_{\text{Ser}} = 0.1$; $x_{\text{Ser}} = 0.2$; $x_{\text{Ser}} = 0.9$) konnten alle $^1D_{\text{CH}}$ bestimmt werden (Abbildung 4.21). Die linearen Regressionsparameter RMSD, Q und R^2 (vgl. Kapitel 2.3.2) zeigen indes lediglich für $x_{\text{Ser}} = 0.1$ eine zufriedenstellende Güte. In den beiden anderen Fällen weichen die theoretisch berechneten RDCs deutlich von den experimentellen Werten ab.

Hieraus ist abzuleiten, dass Val/Ser-mLLCs (-)-IPC stärker orientieren als dies für die Reinphasen der Fall ist. Eine Quantifizierung des Effekts war aufgrund der unvollständigen Datenlage leider nicht möglich.

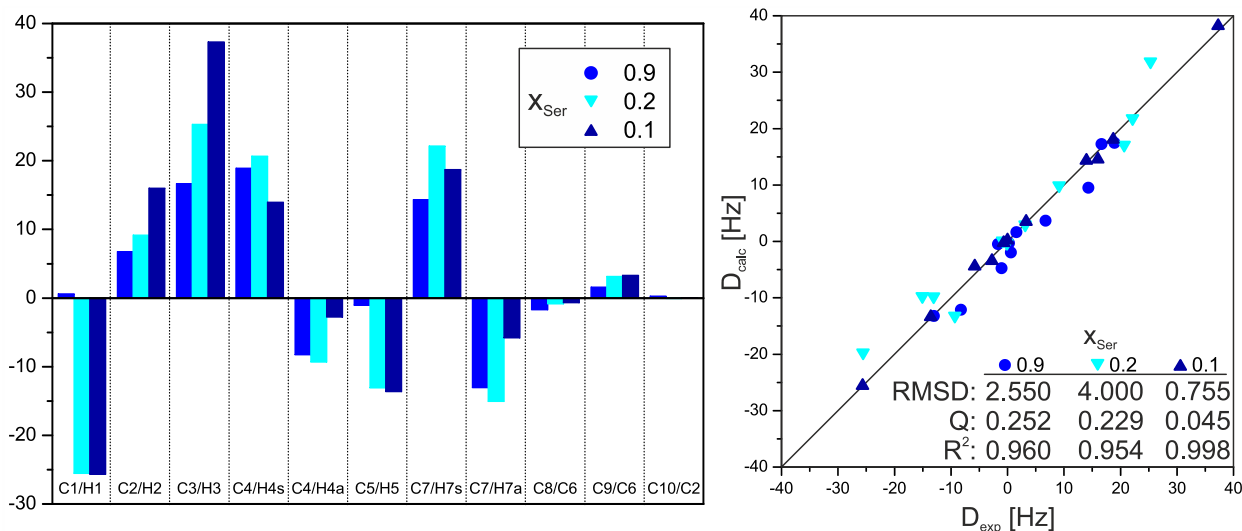


Abbildung 4.21 Links: Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-IPC in PPASerVal-mLLCs (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) blauer Kreis: Val/Ser-mLLC-28, $x_{Ser} = 0.9$, 16.0 % w/w, $\Delta\nu_Q = 38.3$ Hz, 20.3 mg (-)-IPC); hellblaues Dreieck: Val/Ser-mLLC-29, $x_{Ser} = 0.2$, 16.0 % w/w, $\Delta\nu_Q = 53.8$ Hz, 21.9 mg (-)-IPC), dunkelblaues Dreieck: Val/Ser-mLLC-30, $x_{Ser} = 0.1$, 15.9 % w/w, $\Delta\nu_Q = 65.8$ Hz, 21.3 mg (-)-IPC). Rechts: Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen 1DCH mit den zurückgerechneten Werten, Farbcodierung wie links. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

Laut der Hypothese von LESOT würde in der hier untersuchten Kombination zweier unterschiedlich polarer Polymere der polare Analyt IPC vermehrt in der Gegenwart des polaren PPA-SerDec auftreten. Somit wäre die Proportionalität zwischen Molenbruch der Mischphase und Analytorientierung aufgehoben. Leider zeigte das mLLC-System für den ausgewählten Analyten IPC zu starke Orientierungen. Deshalb konnte keine Quantifizierung der Analytaffinität gegenüber einem der beiden Polymere durchgeführt werden. Da noch weitere PPAs im AK REGGELIN zur Verfügung standen, wurde auf diese zurückgegriffen statt im bestehenden System PPA-SerDec/PPA-ValDec nach alternativen Testverbindungen zu suchen.

4.1.3.3 mLLC: PPA-L-ValDec und PPA-L-metSerphenolDec

PPA-L-metSerphenolDec **poly-22** (kurz: PPA-mSp), als Vertreter der polar substituierten Poly(phenylacetylene), zeigt gute Enantiodifferenzierungen für polare Analyten (IPC, Campher) und stellt mit PPA-L-ValDec **poly-12** eine interessante Kombinationsmöglichkeit für mLLCs dar (Abbildung 4.22; im Folgenden Val/mSp-mLLC).

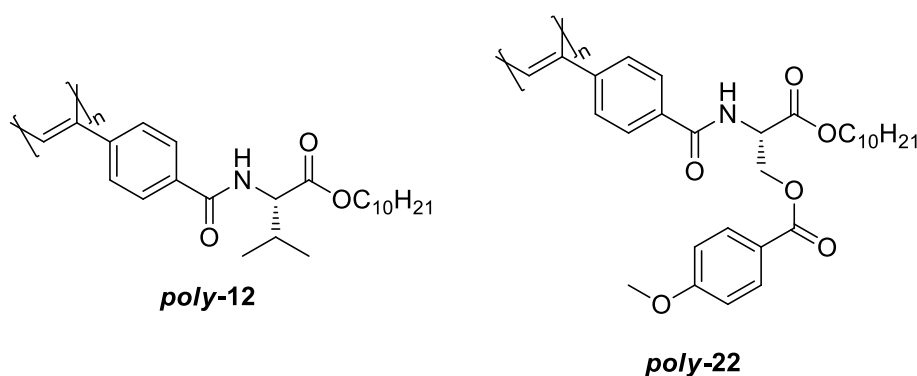


Abbildung 4.22 Strukturformeln der beiden im Mischkristall Val/Ser-mLLC verwendeten Poly(phenylacetylene) PPA-L-ValDec **poly-12** und PPA-L-metSerphenolDec **poly-22**.

Bei der Untersuchung dieses Systems nach Vorbild der vorhergehenden Untersuchungen an anderen mLLCs konnte jedoch eine Besonderheit festgestellt werden. Die beiden Polymere scheinen nicht mischbar zu sein und bilden eine zweiphasige Probe. In Abbildung 4.23 ist ein ^2H -Imaging-Experiment einer solchen Biphasen-mLLC gezeigt. Hierbei sind die beiden Teilphasen farbig markiert, das Signal der internen Lock-Kapillare (DMSO) ist grau eingefärbt. Hierbei konnte durch einfache Variation der Probenzusammensetzung ermittelt werden, dass die obere Phase aus PPA-L-ValDec besteht: bei Verwendung geringerer Mengen PPA-L-mSp verschob sich die Phasengrenze nach unten, bei größeren Einwaagen nach oben. Die untere der beiden Phasen wird von PPA-L-mSp gebildet. Auffällig war hierbei vor allem die unerwartete Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q$. Während PPA-L-ValDec in 16%-igen LLCs uneingeschränkt anisotropen Charakter zeigt, liegt in der Mischphase eine durchweg isotrope Phase vor. Umgekehrt verhielt es sich mit PPA-L-mSp. Während die Reinphase zwar schon für PPAs ungewöhnlich hohe Quadrupolaufspaltungen mit $\Delta\nu_Q = 745 \text{ Hz}$ zeigte, ist diese in der Val/mSp-mLLC mit $\Delta\nu_Q = 874 \text{ Hz}$ nochmals deutlich erhöht. Dieser Befund deutet auf eine erhöhte Affinität des Lösungsmittels CDCl_3 gegenüber PPA-Val hin.

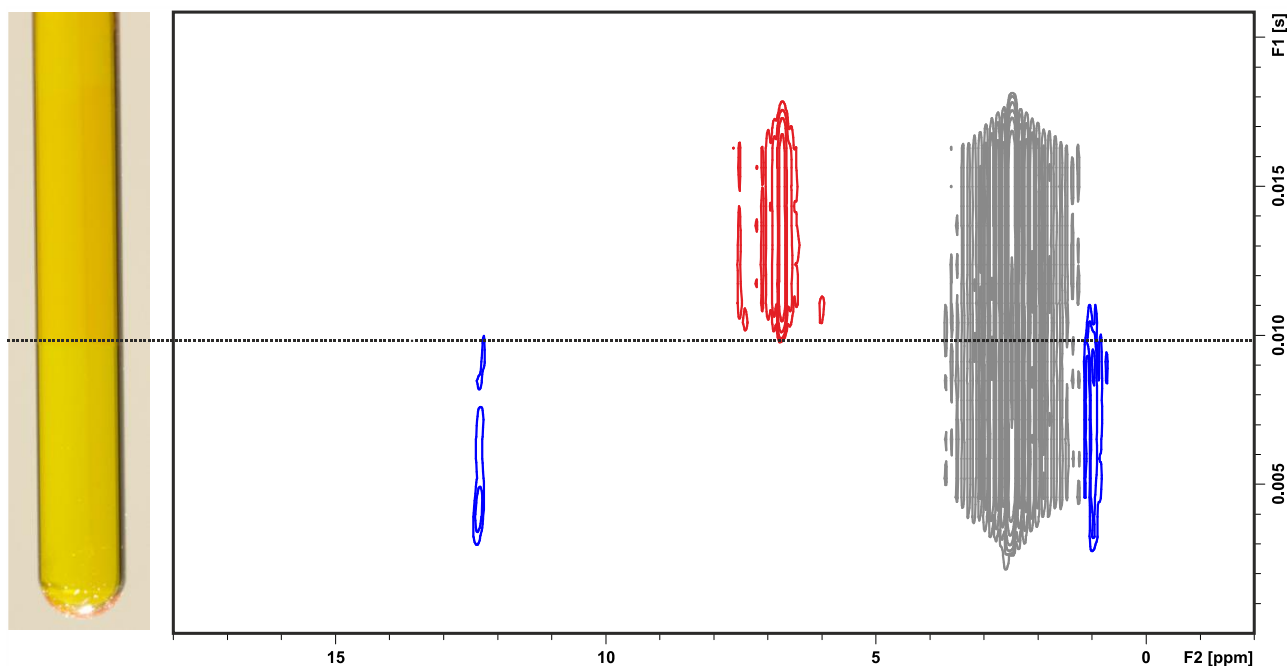


Abbildung 4.23 ^2H -Image (76 MHz, CDCl_3 , 300 K) einer Val/mSp-mLLC (Val/mSp-mLLC-31, 16.0 % w/w). Das isotrope DMSO-Signal des internen Standards ist grau eingefärbt. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

Ein alternativer Erklärungsansatz geht von einer partiellen Mischbarkeit in nur eine Richtung aus. So könnte ein Teil des PPA-Val in der unteren Teilphase neben dem hauptsächlich vertretenen PPA-mSp vorhanden sein. Dies würde die enorm hohe Quadrupolaufspaltung ebenfalls erklären, da die effektive Polymerkonzentration erhöht wäre. Genauso möglich ist die Vorstellung, dass beide Prozesse, erhöhte Affinität von CDCl_3 gegenüber PPA-Val und teilweise Durchmischung, gleichzeitig auftreten. Um diesen Theorien nachzugehen, müssen orts aufgelöste Spektren detektiert werden. Aufgrund starker Signalverbreiterung durch kurze T_2 -Relaxationszeiten erscheinen NMR-Spektren von Polymeren sehr breit. Die ^1H -Verschiebungsunterschiede (i.d.R. 0-8 ppm) sind indes zu klein um hierbei noch aufgelöst zu werden. Im Gegensatz hierzu weist der ^{13}C -Verschiebungsbereich einen um den Faktor 10-15 größeren Bereich (i.d.R. 0-240 ppm) auf. Zudem ist die Relaxation der rückgratfernen Methyl(en)gruppen des Decylester aufgrund des weiten Abstands zum Polymerrückgrat weniger stark hiervon betroffen. Dies kann einfach an den oftmals beobachtbaren Polymerrestsignalen im Hochfeldbereich von HSQC-CLIP-Spektren in PPA-Medien gesehen werden. Aus einer Kooperation mit M. RELLER aus der Arbeitsgruppe LUY am KIT ging daher im Rahmen dieser Arbeit ein ^{13}C -Image-Experiment hervor. In Abbildung 4.24 ist das Spektrum des ^{13}C -Imaging-Experiment einer 16%igen Val/mSp-mLLC-Probe gezeigt.

Tatsächlich deutet das Spektrum bei genauerer Betrachtung auf eine partielle Mischung der beiden augenscheinlich unmischbaren Polymere hin. Während in der oberen, isotropen Val-Phase nur ein Signal erhalten wird, zeigt die untere, stark anisotrope mSp-Phase zwei diskrete Signale (Abbildung 4.24 unten). Dies zeigt, dass sich PPA-ValDec in gewisser Konzentration in PPA-mSpDec löst – aber nicht umgekehrt. Somit liegt in der unteren Phase eine erhöhte Gesamtpolymerkonzentration vor, was das starke Quadrupolsplitting erklärt. Verstärkt würde dieser Effekt bei gleichzeitiger Verdrängung des Lösungsmittels CDCl_3 aus der unteren in die obere Phase. Somit lägen zwei unterschiedlich stark konzentrierte Teilphasen vor. Eine Quantifizierung der beobachteten Konzentrationsunterschiede gelang jedoch nicht. Die Flächenintegrale der jeweiligen Teilphasen sind aufgrund der stark unterschiedlichen Konzentrationen nicht direkt vergleichbar. So kommt es in der unteren, stärker konzentrierten Phase zu einem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis. Qualitativ konnte der Effekt aber deutlich nachgewiesen werden.

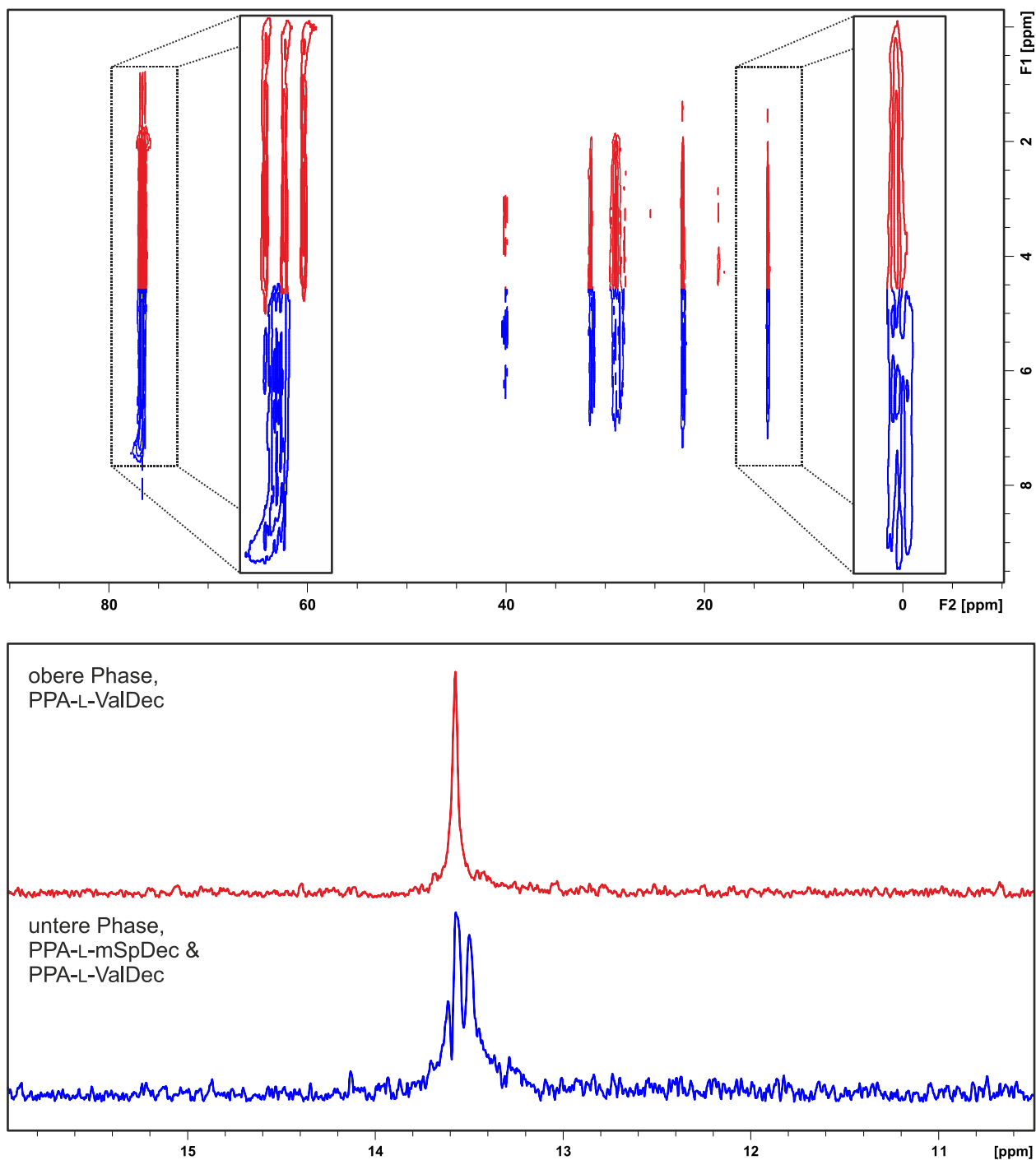


Abbildung 4.24 oben: ^{13}C -Image-NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K) einer Val/mSp-mLLC-Probe (Val/mSp-31, 16.0% w/w). Je weiter die Signale im Hochfeld liegen, desto besser sind sie aufgrund der längeren T_2 -Relaxationszeiten aufgelöst. In den Kästen sind Vergrößerungen der jeweiligen Signale gezeigt; unten: repräsentative 1D-Spur der jeweiligen Phasen, gezeigt ist das Signal der terminalen Methylgruppe der Decylester. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

Es wurden im Folgenden auch Versuche unternommen IPC innerhalb einer Val/mSp-mLLC zu untersuchen. Hierfür war es nötig, phasenkodierte HSQC-CLIP-Spektren, wie sie von LUY vorgestellt wurden, zu messen (vgl. Kapitel 2.2.2.2).^[182] Ein ortsselektives HSQC-CLIP-Spektrum aus der unteren Phase (hauptsächlich PPA-L-mSpDec) der mLLC findet sich in Abbildung 4.25.

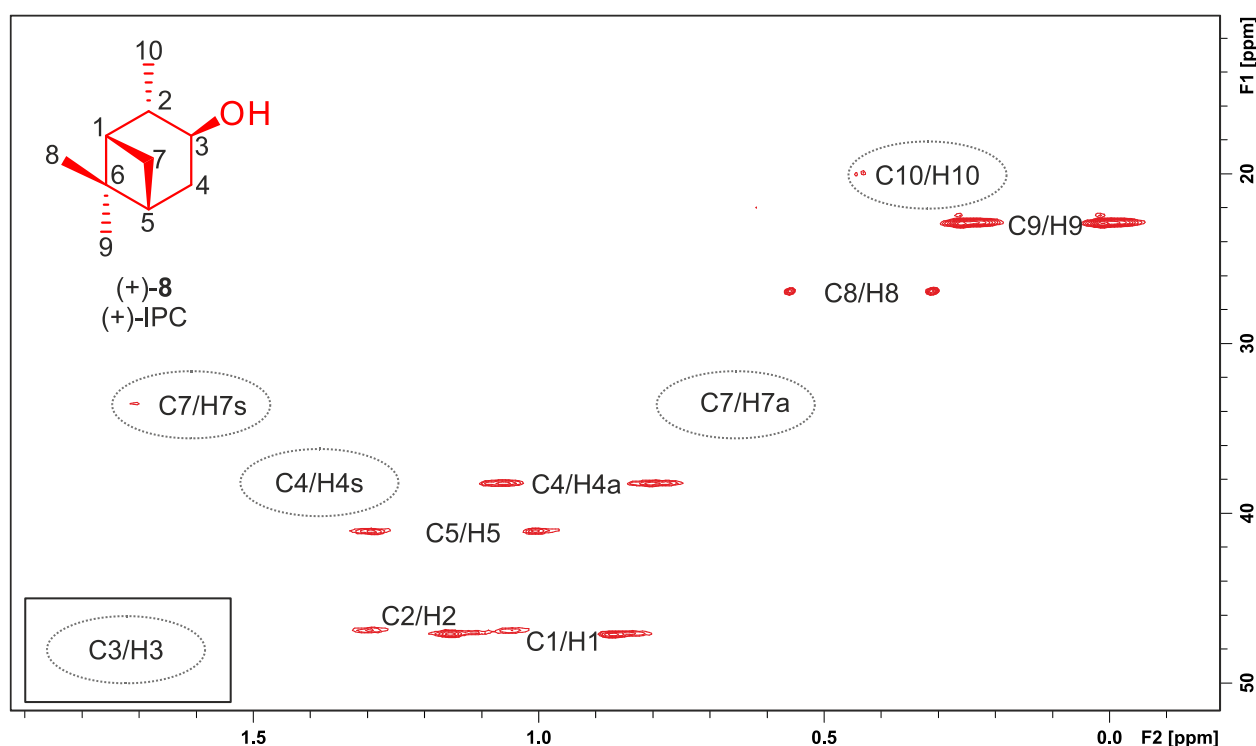


Abbildung 4.25 Ausschnitte des orts aufgelösten HSQC-CLIP-Spektrums (500 MHz, CDCl_3 , 300K) der unteren Phase einer Val/mSp-mLLC. Im Kästchen ist der erwartete Bereich des tieffeldverschobenen C3/H3-Signale gezeigt, die chemische Verschiebungsskala ist hierfür irrelevant (Val/mSp-**32**, 18.0% w/w, $\Delta\nu_Q = -979$ Hz, 28.0 mg (+)-IPC). Aufgrund starker Orientierung und daraus resultierender Signalverbreiterung sind nicht alle Signale aufgelöst. Die fehlenden Signale sind durch die Ovale an den zu erwartenden Stellen markiert. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

Die Signale erscheinen aufgrund starker Orientierung sehr breit. Von den für IPC zu erwartenden elf residualen dipolaren Kopplungen $^1D_{\text{CH}}$ können in diesem Fall lediglich sechs extrahiert werden. Da diese Datenlage aber keine verlässliche Auswertung erlauben würde, wurde auf diesen Schritt verzichtet.

Die Messung anisotroper NMR-Parameter in der oberen Phase erforderte zunächst das Erreichen des anisotropen Charakters in selbiger. Es wurde versucht durch Absenkung der Temperatur und der damit einhergehenden reduzierten Kettenmobilität eine anisotrope Teilphase zu schaffen. Selbst bei tiefen Temperaturen (250 K) ist jedoch noch isotropes

Restsignal vorhanden (Abbildung 4.26). Auf ein langwieriges, phasenkodiertes HSQC-Experiment wurde deshalb verzichtet.

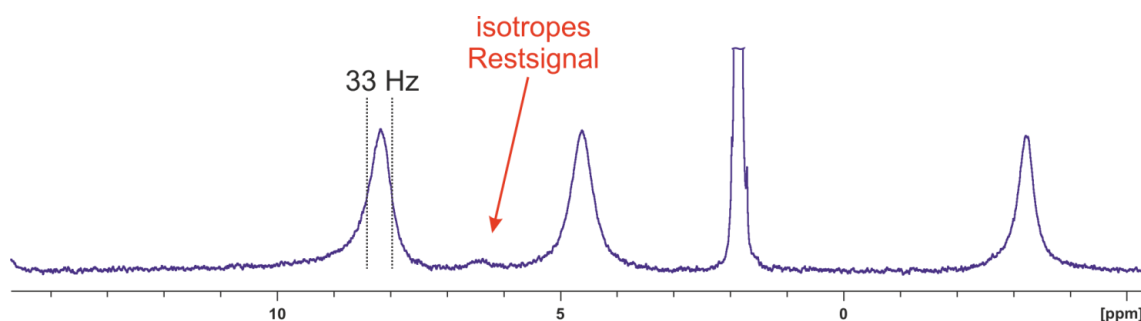


Abbildung 4.26 Ausschnitt aus einem ^2H -NMR (76 MHz, CDCl_3 , 250 K) einer Val/mSp-mLLC (Val/mSp-32, 18.0% w/w, $\Delta\nu_Q = 273 \text{ Hz}$ /> spectral width, 28.0 mg (+)-IPC). Das Signal bei $\delta = -3.1 \text{ ppm}$ ist der nicht vollständig abgebildeten Quadrupolaufspaltung der unteren Teilphase zuzuordnen. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

Das Feld der flüssigkristallinen Mischphasen konnte um den interessanten Aspekt biphasiger Gemische erweitert werden. Gelänge es, einen doppelt anisotropen Zweiphasen-Mischkristall zu generieren, so wäre die simultane Bestimmung zweier Tensoren in einer Probe möglich. Dies erscheint besonders im Hinblick auf das angestrebte Ziel einer modellfreien Strukturanalyse besonders interessant.

Bei den bislang untersuchten PPA-Kombinationen konnten sowohl mischbare, als auch unmischbare Polymerpaare identifiziert werden. Während PPA-L-SerDec *poly-20* mit dem Valin-basierten *poly-12* mischbar ist, entmischen sich dessen Phasen mit PPA-L-mSp *poly-22* trotz des weniger polaren Charakters. Scheinbar ist die Polarität nicht der einzig entscheidende Faktor bei der Beurteilung der Mischbarkeit. Eventuell hat das aromatische Strukturmotiv durch seine andersartigen Wechselwirkungen einen maßgeblichen Einfluss. Diese These wird bei der Auswahl der nachfolgenden PPA-Kombinationen geprüft.

4.1.3.4 mLLC: PPA-L-ValDec und PPA-L-GluBn₂

Neben dem als Löslichkeitsvermittler installierten Decylrest können auch andere Alkohole zur Veresterung der Säurefunktionalität der Aminosäure in Phenylacetylenenmonomeren Anwendung finden. So zeigen auch PPAs die auf Benzylester polarer Aminosäuren basieren hervorragende enantiodifferenzierende Orientierungseigenschaften.^[140, 141] Der doppelt benzylierte Glutaminsäureester PPA-L-GluBn₂ bot hierbei den idealen Kandidaten zur Überprüfung der aufgestellten These hinsichtlich der Unmischbarkeit apolarer Decylester-Monomere mit Vertretern aromatischer Seitenketten.

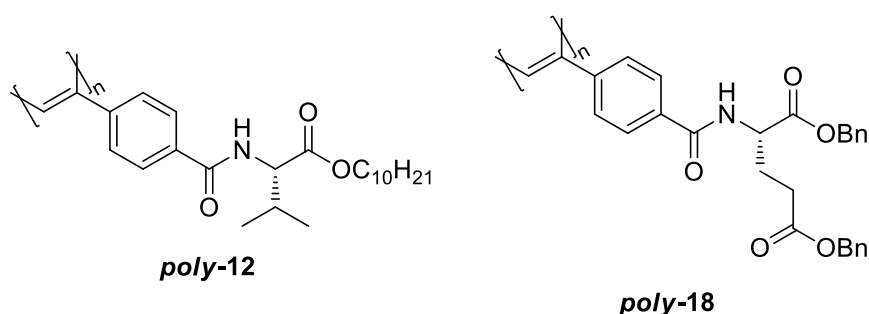


Abbildung 4.27 Strukturformeln der beiden im Mischkristall ValDec/GluBn₂-mLLC verwendeten Poly(phenylacetylene) PPA-L-ValDec **poly-12** und PPA-L-GluBn₂ **poly-18**.

In der Tat zeigten die beiden Poly(phenylacetylene) in einer Mischphase (im Folgenden ValDec/GluBn₂-mLLC) mit CDCl_3 ein biphasiges System (Abbildung 4.28). Wiederum bildete PPA-ValDec die obere Phase, was durch einfache Variation der Probenzusammensetzung ermittelt wurde. Die obere Phase zeigte bei 300 K einen rein isotropen Charakter (16% w/w), obwohl die entsprechende Reinphase bei dieser Konzentration vollständig anisotrop ist. Durch Absenken der Temperatur auf 250 K konnte ein doppelt anisotroper Zustand erreicht werden. Trotz sehr breiter ^2H -Signale konnten orts aufgelöste HSQC-CLIP-Slice-Spektren zur dipolaren Restkopplungsbestimmung in zufriedenstellender Qualität aufgenommen werden.

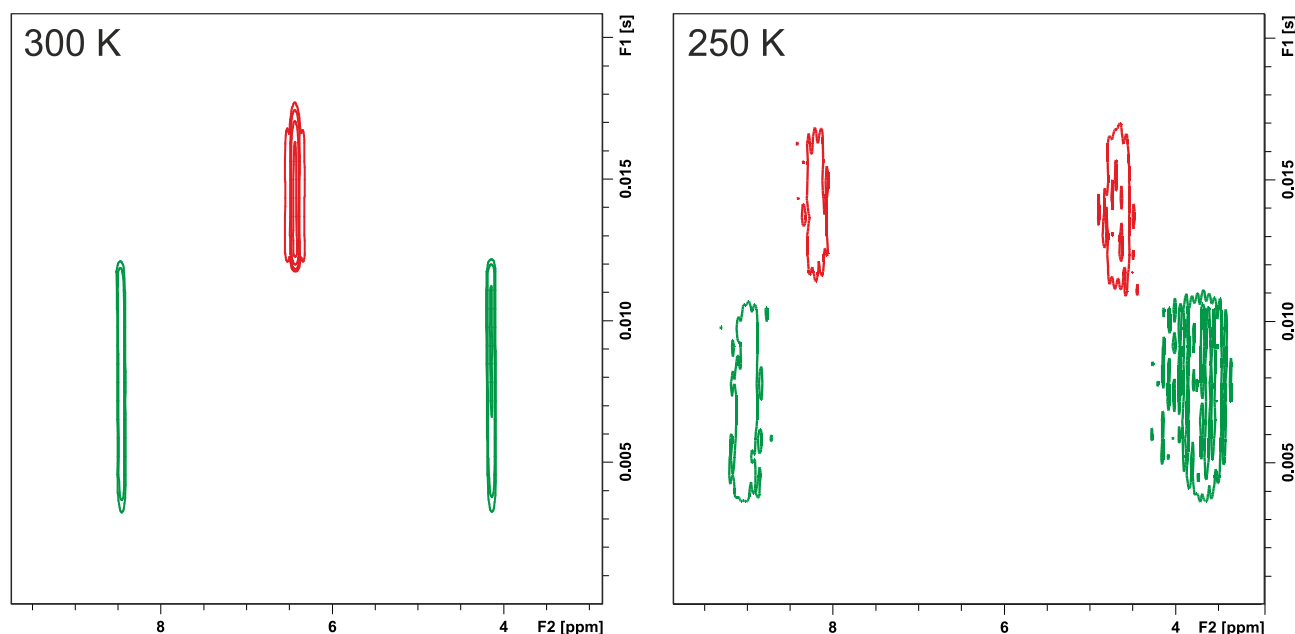


Abbildung 4.28 Links: ^2H -Image einer ValDec/GluBn₂-mLLC in CDCl_3 (76 MHz, 300 K, ValDec/GluBn₂-mLLC-**33**, 16.0% w/w, 25.6 mg (-)-IPC). Rechts: ^2H -Image derselben Probe bei 250 K. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

Die Superposition der jeweiligen orts aufgelösten HSQC-CLIP-Spektren ist in Abbildung 4.29 gezeigt. Aufgrund der tiefen Temperaturen kommt es in der oberen, dem PPA-L-ValDec zugeordneten Teilphase zu relativ breiten Signalen. Diese lassen sich aber dennoch in sehr guter Genauigkeit auswerten. Es ist bereits auf den ersten Blick ersichtlich, dass die IPC-Enantiomere unterschiedlich orientiert werden.

Die untere Teilphase zeigt bereits bei 300 K einen vollständig anisotropen Charakter, weshalb bei dieser Temperatur zwei orts aufgelöste HSQC-CLIP-Spektren detektiert wurden. Während dieses für (-)-IPC noch zufriedenstellend auswertbar war, kam es im Falle des (+)-IPC zu erheblichen Signalverbreiterungen. Besonders stark hiervon betroffen waren offensichtlich die Methylenprotonen. Für die Kopplungspaare C7/H7s und C7/H7a konnte kein Signal oberhalb des Rauschens erhalten werden. Die übrigen Signale waren von derart minderer spektraler Qualität, dass eine Auswertung nicht möglich war. Es muss berücksichtigt werden, dass PPA-GluBn₂ eine relativ niedrige kritische Konzentration ($c_{\text{krit}} < 8\%$) besitzt und normalerweise deutlich niedrigere Konzentrationen zur Messung von HSQC-Spektren verwendet werden. Eine Verdünnung der hier untersuchten Mischphasen würde in diesem System jedoch keinen Sinn machen, da dann der anisotrope Zustand in der oberen Phase nicht erreicht würde. Für die weitere Auswertung wurden aus diesem Grund nur die für (-)-IPC erhaltenen Kopplungen verwendet.

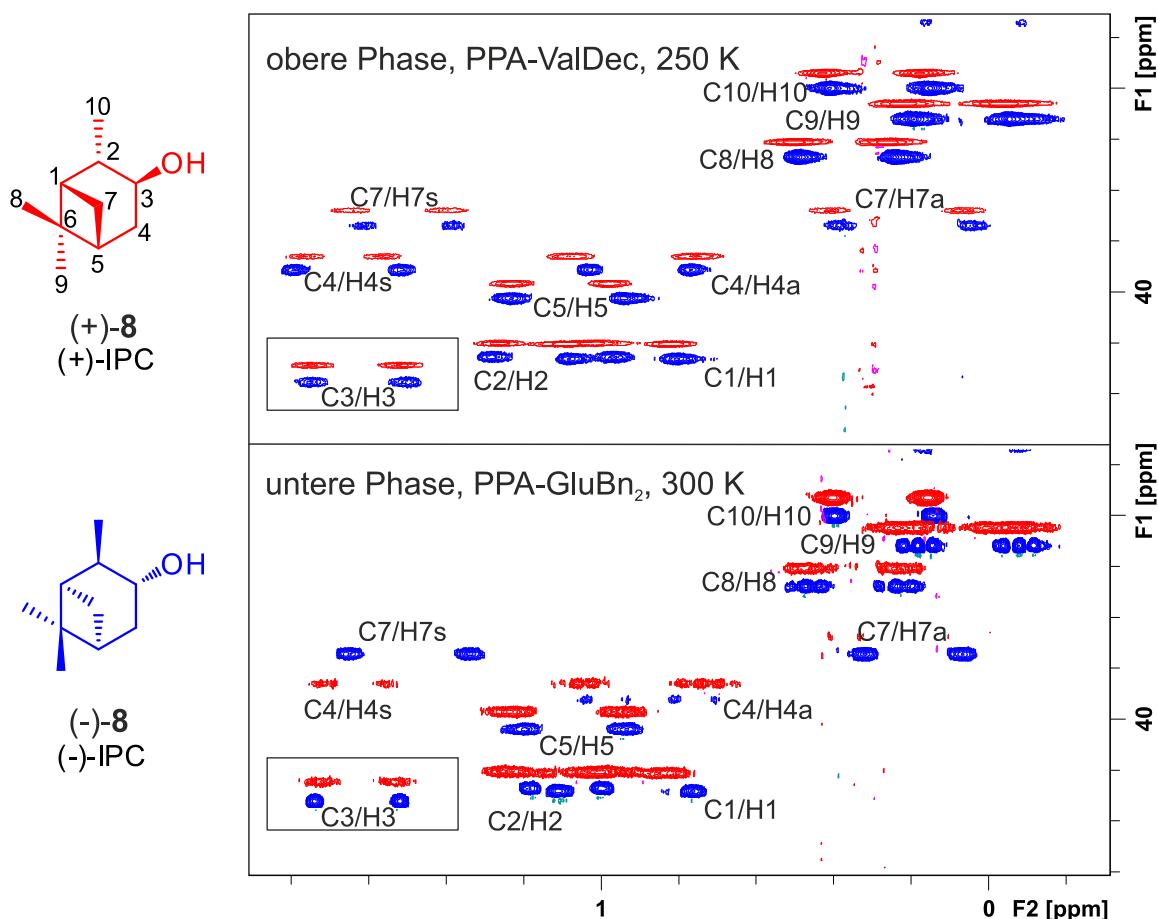


Abbildung 4.29 Superposition der orts aufgelösten HSQC-CLIP-Slice-Spektren (500 MHz) von IPC. In den jeweiligen Kästchen sind die tieffeldverschobenen C3/H3-Signale gezeigt, die chemische Verschiebungsskala sind hierfür irrelevant (rot: ValDec/GluBn₂-mLLC-34, 16.0% w/w, 28.4 mg (+)-IPC, $\Delta\nu_Q$, oben = 240 Hz, $\Delta\nu_Q$, unten = 365 Hz), blau: ValDec/GluBn₂-mLLC-18, 16.0% w/w, 25.6 mg (-)-IPC, $\Delta\nu_Q$, oben = 272 Hz, $\Delta\nu_Q$, unten = 332 Hz). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

In Abbildung 4.30 sind die extrahierten RDCs aus den jeweiligen Teilphasen im vergleichenden Balkendiagramm dargestellt. Die zugehörigen Zahlenwerte und linearen Regressionsparameter finden sich in Tabelle 4.1.

Der heterochirale Vergleich der IPC-Enantiomere der oberen Phasen zeigt deutliche Größenunterschiede (z.B. C4/H4a) und Vorzeichenwechsel (z.B. C4/H4s). Dies deutet bereits auf eine Differenzierung der beiden Enantiomere hin, welche im weiteren Verlauf noch quantifiziert wird.

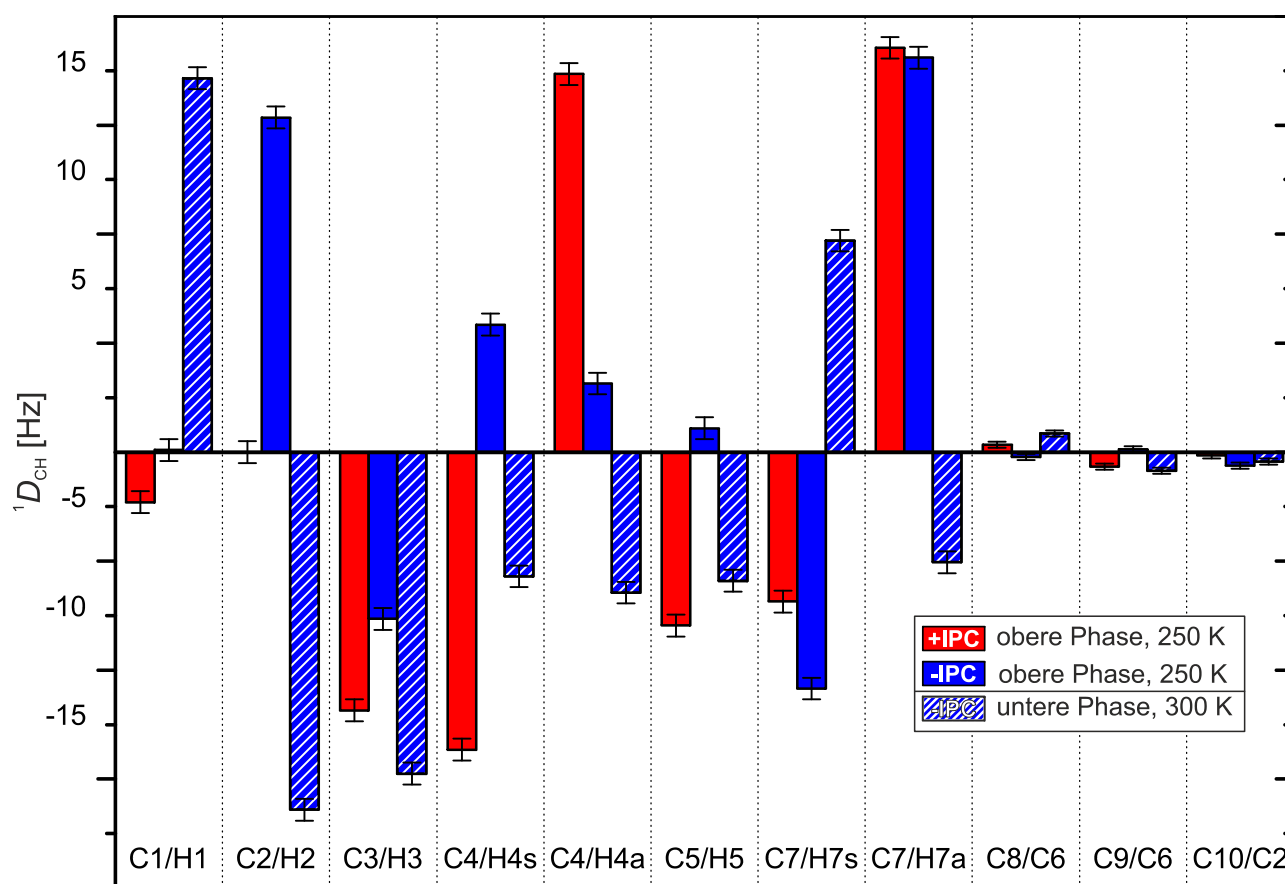


Abbildung 4.30 RDC-Balkendiagramm von IPC in PPA-ValDec/GluBn₂-mLLCs (rot: ValDec/GluBn₂-mLLC-**34**, 16.0% w/w, 28.4 mg (+)-IPC), blau: ValDec/GluBn₂-mLLC-**33**, 16.0% w/w, 25.6 mg (-)-IPC). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

Für die untere Teilphase konnte leider kein heterochiraler Vergleich durchgeführt werden. Für das Enantiomer (-)-IPC konnten jedoch alle Kopplungen mit bis zu 17.15 Hz extrahiert werden. Der homochirale Interphasenvergleich für (-)-IPC offenbarte acht Vorzeichenwechsel. Dies kann als starker Hinweis auf die Orthogonalität der Teilphasen gedeutet werden.

Die linearen Korrelationsparameter für den Vergleich mit den zurückgerechneten Kopplungen zeigen sehr gute Übereinstimmung für die untere Teilphase und gute Werte für den oberen Part. Die etwas schlechter ausfallende Korrelation kann vermutlich auf die breiten Signale infolge der niedrigen Temperatur zurückgeführt werden.

Tabelle 4.1 Aus den orts aufgelösten HSQC-CLIP-Spektren der jeweiligen Teilphasen extrahierte dipolare Restkopplungen beider IPC-Enantiomere.

	obere Phase		untere Phase	
T [K]	250		300	
ValDec/GluBn ₂ -	mLLC-34	mLLC-33	mLLC-34	mLLC-33
	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC
C1/H1	-2.30	0.10	-	17.15
C2/H2	0	15.35	-	-16.40
C3/H3	-11.85	-7.65	-	-14.75
C4/H4s	-13.65	5.85	-	-5.70
C4/H4a	17.35	3.15	-	-6.45
C5/H5	-7.95	1.10	-	-5.90
C7/H7s	-6.85	-10.85	-	9.70
C7/H7a	18.55	18.10	-	-5.05
C8/C6	0.33	-0.22	-	0.85
C9/C6	-0.67	0.12	-	-0.86
C10/C2	-0.15	-0.61	-	-0.44
RMSD	1.063	1.403		0.518
Q	0.107	0.166		0.054
R ²	0.991	0.991		0.998

Um die augenscheinlich unterschiedlichen Orientierungen der IPC-Enantiomere zu quantifizieren, wurden vergleichende GCB-Analysen durchgeführt. Die GCB-Matrix inklusive geeigneter Tensoren aus den jeweiligen Reinphasen PPA-L-ValDec und PPA-L-GluBn₂ ist in Tabelle 4.2 gezeigt.

Für die obere, dem PPA-ValDec zugeordnete Teilphase wird im heterochiralen GCB-Vergleich ein Wert von 0.41 erhalten. Dies deutet zwar auf eine gute Enantiodifferenzierung hin, diese ist aber deutlich geringer als in der Reinphase (GCB = 0.04). Ebenfalls einen GCB = 0.04 erreicht der Vergleich zwischen der Reinphase und der oberen Teilphase der mLLC – allerdings im homochiralen Fall von (+)-IPC. Einen ähnlich niedrigen Wert weist auch der homochirale Vergleich für (-)-IPC auf. Offensichtlich scheint es sich bei der oberen Teilphase nicht um reines PPA-ValDec zu handeln, sonst lägen die Tensoren nahe GCB = 1.

Für die untere, mutmaßlich reine GluBn₂-Teilphase ergibt sich ein anderes Bild. Der homochirale Vergleich weist einen GCB = 0.90 auf, was auf sehr ähnliche Orientierungen rückschließen lässt. Um eine Konzentrationsabhängigkeit des GCB-Vergleichs auszuschließen, wurden die Orientierungen in PPA-GluBn₂-Phasen unterschiedlicher Konzentration miteinander verglichen.

Tabelle 4.2 GCB-Matrix für das Mischphasensystem ValDec/GluBn₂. Für die jeweiligen Mischphasen wurde der Tensor aus den fett markierten Teilphasen bestimmt.

			ValDec/GluBn ₂		ValDec/GluBn ₂		PPA-ValDec		PPA-GluBn ₂		PPA-GluBn ₂	
			16.0%		17.0%		16.0%		12.0%			
			+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC
ValDec/GluBn ₂	16.0%	+IPC	1,00	0,41		0,24	0,04	0,29	0,80	0,20	0,83	0,21
		-IPC	0,41	1,00		0,16	0,05	0,16	0,27	0,04	0,29	0,04
ValDec/GluBn ₂	16.0%	+IPC										
		-IPC	0,24	0,16		1,00	0,54	0,36	0,20	0,90	0,22	0,89
PPA-ValDec	17.0%	+IPC	0,04	0,05		0,54	1,00	0,04	0,13	0,79	0,09	0,79
		-IPC	0,29	0,16		0,36	0,04	1,00	0,63	0,03	0,63	0,00
PPA-GluBn ₂	16.0%	+IPC	0,80	0,27		0,20	0,13	0,63	1,00	0,26	1,00	0,28
		-IPC	0,20	0,04		0,90	0,79	0,03	0,26	1,00	0,28	1,00
PPA-GluBn ₂	12.0%	+IPC	0,83	0,29		0,22	0,09	0,63	1,00	0,28	1,00	0,30
		-IPC	0,21	0,04		0,89	0,79	0,00	0,28	1,00	0,30	1,00

Der Umstand, dass mehr oder weniger deutliche Diskrepanzen in den Orientierungen der Reinphasen gegenüber den Teilphasen der mLLC bestehen, eröffnet dem geeigneten Spektroskopiker vielversprechende Möglichkeiten. So könnten für **einen** Analyten aus **zwei** Polymeren in **drei** Proben **vier** Tensoren erhalten werden. Dies ist im Hinblick auf modellfreie Analysen von nicht zu unterschätzendem Wert, da hierfür mindestens fünf linear unabhängige Tensoren benötigt werden. Gerade bei der Analyse seltener Naturstoffen, die meist in überschaubaren Quantitäten vorliegen, würde dies einen enormen Nutzen mit sich bringen. Des Weiteren wäre die Detektion der isotropen Kopplungen bei entsprechend hohen Temperaturen in der oberen Teilphase denkbar. Dies würde gerade für in geringen Mengen vorhandene Substanzen einen enormen Mehrwert bringen.

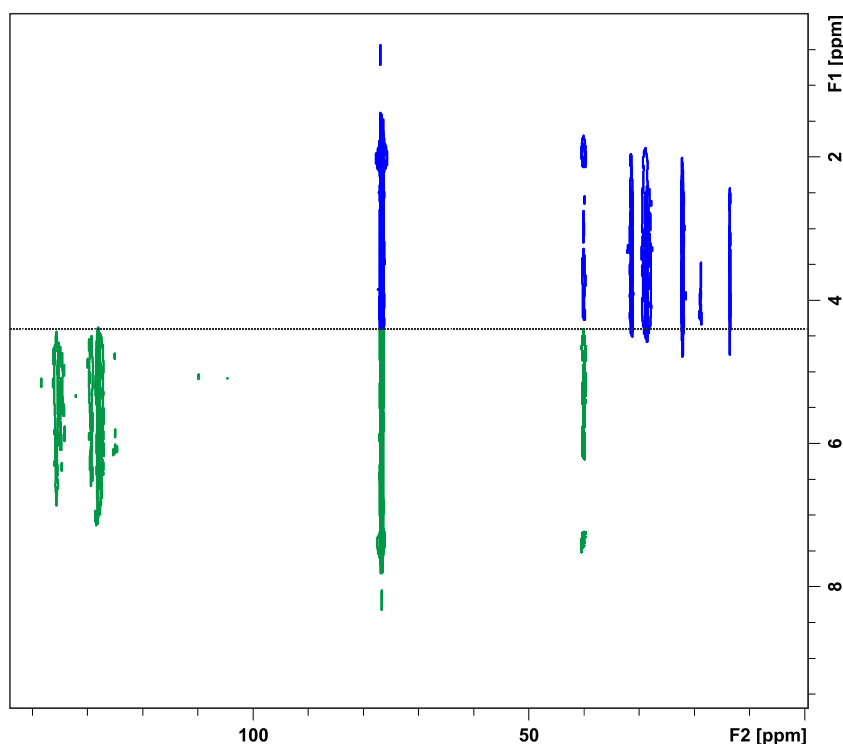


Abbildung 4.31 ^{13}C -Image einer ValDec/GluBn₂-mLLC in CDCl_3 (125 MHz, 300K, ValDec/GluBn₂-mLLC-35). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

Nichtsdestotrotz bleibt die Frage, wieso die Orientierung der IPC-Enantiomere in den Teilphasen derart von denjenigen in Reinphasen abweicht. Eine mögliche Erklärung hierfür kann wiederum die teilweise Mischbarkeit der PPAs liefern. So könnten geringe Mengen PPA-ValDec in der unteren, glutamatdominierten Teilphase vorliegen – und umgekehrt. Um diese These zu überprüfen, wurde ein ^{13}C -Image des biphasigen Gemischs aufgenommen (Abbildung 4.31). Trotz der aufgenommenen 512 Scans kann die Vermutung einer gegenseitigen Durchmischung anhand des vorliegenden ^{13}C -Image nicht bestätigt werden. Eine mögliche Erklärung hierfür liegt in der Limitierung der Empfindlichkeit des verwendeten Experiments.

Im Zuge der Untersuchungen zu gemischten flüssigkristallinen Phasen von Poly(phenylacetylenen) konnte gezeigt werden, dass die Orientierung eines Analyten bereits durch die Anwesenheit eines zweiten PPAs in geringen Konzentrationen beeinflusst wird (vgl. Abschnitt 4.1.3.1 Val/Ala-mLLC; Abschnitt 4.1.3.2 Val/Ser-mLLC). Auf Grundlage der in diesen Abschnitten gewonnen Erkenntnisse erscheint es plausibel, dass die Orientierungseigenschaften der beiden Teilphasen des ValDec/GluBn₂-mLLC-Systems bereits durch die Anwesenheit des jeweils anderen Polymers in geringen Konzentrationen beeinflusst

wird. Die Konzentration des niederkonzentrierten PPAs liegt hierbei unter der Bestimmungsgrenze.

Das mLLC-System ValDec/GluBn₂ ermöglicht die Bestimmung zweier Tensoren aus einer NMR-Probe. Aufgrund starker Orientierung konnte für den Analyten IPC in der unteren, PPA-GluBn₂ haltigen Teilphase nur ein Enantiomer zufriedenstellend orientiert werden. Darüber hinaus zeigte sich, dass die beobachtete Orientierung von derjenigen der Reinphasen abwich. Hierfür ist vermutlich eine teilweise Durchmischung der Phasen verantwortlich. Diese Theorie konnte aufgrund der limitierten Empfindlichkeit zwar nicht mittels eines ¹³C-Image verifiziert werden, jedoch erscheint sie durchaus plausibel.

4.1.3.5 mLLC: PPA-L-metSerphenolDec und PPA-L-GluBn₂

Wie soeben gezeigt, können zweiphasige, flüssigkristalline Systeme einen Mehrwert gegenüber konventionellen einphasigen Systemen in der RDC-basierten Strukturanalytik mit sich bringen. Im System ValDec/GluBn₂ traten jedoch aufgrund einer zu starken Diskrepanz in den kritischen Konzentrationen Schwierigkeiten auf. So orientierte die GluBn₂-dominierte Teilphase (+)-IPC bei gegebener Konzentration zu stark. Eine Verdünnung der Probe hätte hier zwar Abhilfe schaffen können, jedoch wäre so der anisotrope Zustand in der ValDec-Teilphase nicht mehr aufrecht zu erhalten. Es lag daher auf der Hand, zwei nicht- bzw. teilmischbare PPAs für den Einsatz in mLLCs auszuwählen, deren kritische Konzentrationen nahe beieinander liegen. Eine mögliche Kombination hierbei stellt das System PPA-mSpDec/GluBn₂ (Abbildung 4.32; im Folgenden mSpDec/GluBn₂-mLLC) dar.

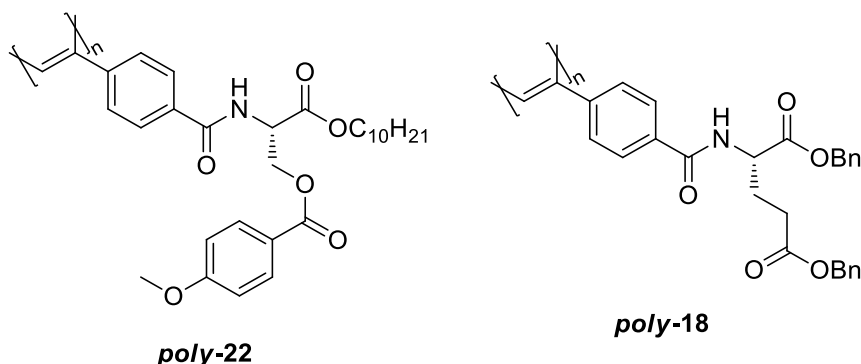


Abbildung 4.32 Strukturformeln der beiden im Mischkristall Ala/Val-mLLC verwendeten Poly(phenylacetylene) PPA-L-metSerphenolDec **poly-22** und PPA-L-GluBn₂ **poly-18**.

Die kritischen Konzentrationen der Einzelkomponenten wurden in CDCl₃ zu 10% (mSpDec) bzw. 8% (GluBn₂) bestimmt. Somit könnten hier Mischphasen hergestellt werden, die knapp oberhalb der kritischen Konzentration beider PPAs liegt. Wie in Abbildung 4.33 ersichtlich, bilden auch diese beiden PPAs ein zweiphasiges Gemisch in CDCl₃. Zudem sind beide Teilphasen bei 300 K bereits vollständig anisotrop, was vor allem die automatisierte Messung anisotroper Spektren enorm erleichtert. So kann auf erneutes Shimmen nach Temperaturwechsel verzichtet werden.

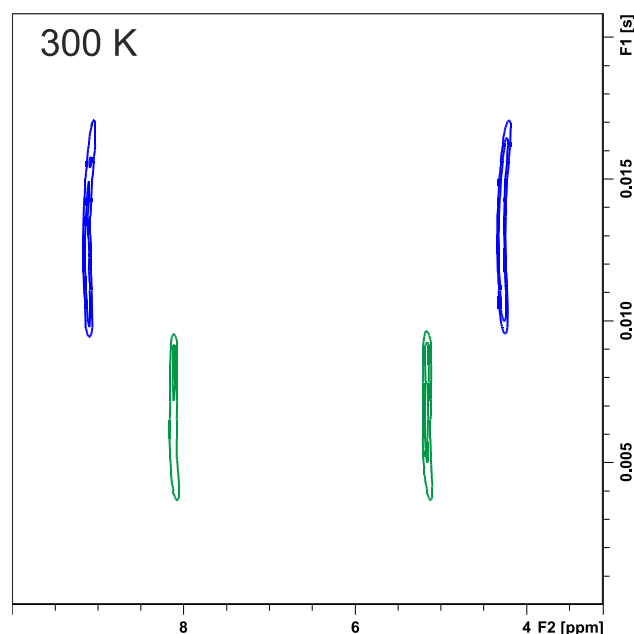


Abbildung 4.33 ^2H -Image einer PPA-mSp/GluBn₂-mLLC in CDCl_3 (76 MHz, 300K, mSpDec/GluBn₂-mLLC-**36**, 11.9 %w/w, 23.4 mg (-)-IPC). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

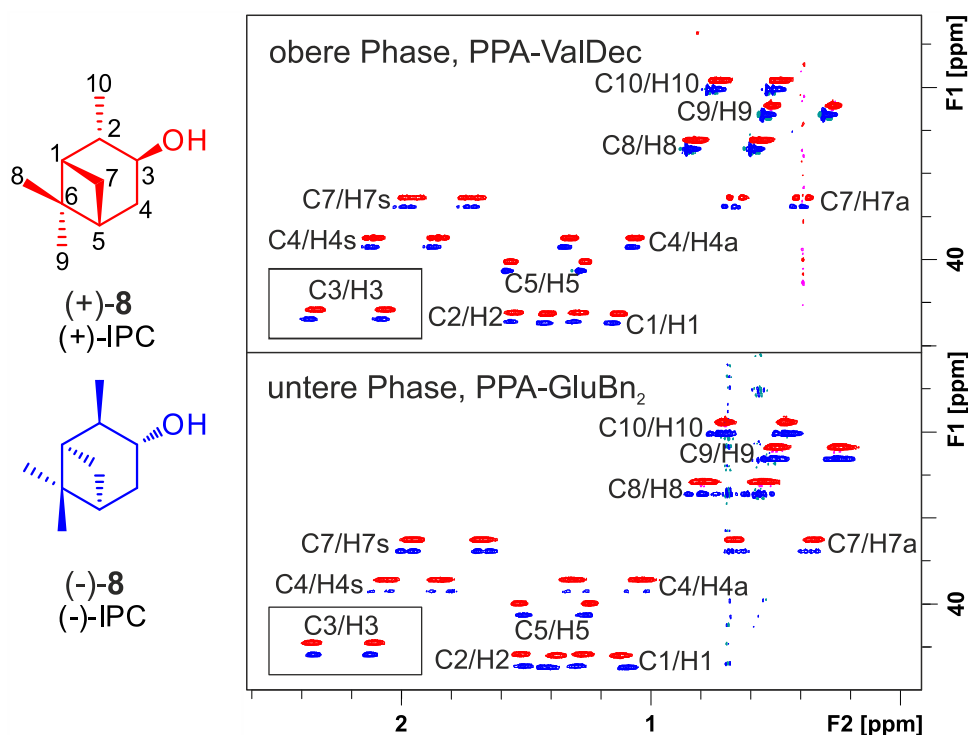


Abbildung 4.34 Superposition der orts aufgelösten HSQC-CLIP-Slice-Spektren (500 MHz, 300 K) von IPC. In den jeweiligen Kästchen sind die tieffeldverschobenen C3/H3-Signale gezeigt, die chemische Verschiebungsskala sind hierfür irrelevant (rot: mSpDec/GluBn₂-mLLC-**37**, 12.0% w/w, 22.5 mg (+)-IPC, $\Delta\nu_{\text{Q, oben}} = 342$ Hz, $\Delta\nu_{\text{Q, unten}} = 209$ Hz), blau: mSpDec/GluBn₂-mLLC-**36**, 12.0% w/w, 23.4 mg (-)-IPC, $\Delta\nu_{\text{Q, oben}} = 371$ Hz, $\Delta\nu_{\text{Q, unten}} = 227$ Hz). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

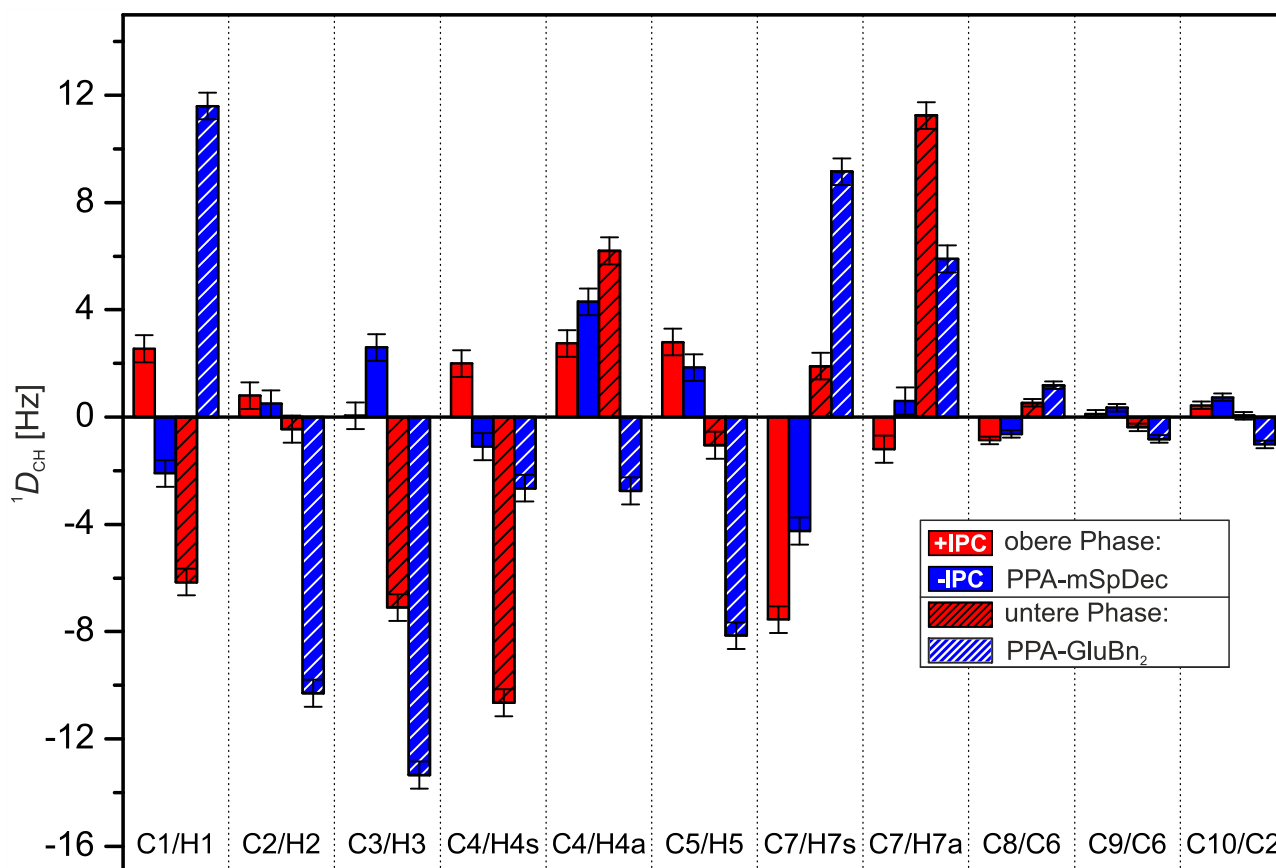


Abbildung 4.35 RDC-Balkendiagramm von IPC in PPA-mSp/GluBn₂-mLLCs (rot: mSpDec/GluBn₂-mLLC-37, 12.0% w/w, 22.5 mg (+)-IPC), blau: mSpDec/GluBn₂-mLLC-36, 12.0% w/w, 23.4 mg (-)-IPC). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

Tabelle 4.3 Aus den orts aufgelösten HSQC-CLIP-Spektren der jeweiligen Teilphasen extrahierte dipolare Restkopplungen beider IPC-Enantiomere.

mSpDec/GluBn ₂ -	oben		unten		gesamt	
	mLLC-37	mLLC-36	mLLC-37	mLLC-36	mLLC-37	mLLC-36
	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC
C1/H1	2.55	-2.10	-6.15	11.60	-2.80	0.65
C2/H2	0.80	0.50	-0.45	-10.30	-0.20	-3.55
C3/H3	0.05	2.60	-7.10	-13.35	-4.60	-3.30
C4/H4s	2.00	-1.10	-10.65	-2.65	-4.50	-1.35
C4/H4a	2.75	4.30	6.20	-2.75	3.75	3.35
C5/H5	2.80	1.85	-1.05	-8.15	0.70	0.60
C7/H7s	-7.55	-4.25	1.90	9.15	1.00	-3.15
C7/H7a	-1.20	0.60	11.25	5.90	6.90	0.45
C8/C6	-0.86	-0.63	0.53	1.19	0.38	-0.65
C9/C6	0.12	0.35	-0.38	-0.82	0.00	0.44
C10/C2	0.44	0.74	0.05	-1.01	0.12	0.60
RMSD	0.196	0.279	0.428	1.096	0.674	0.921
Q	0.07	0.126	0.074	0.146	0.211	0.439
R ²	0.995	0.984	0.995	0.980	0.969	0.807

In den jeweiligen Teilphasen des Mischkristalls wurde daraufhin IPC in phasencodierten HSQC-CLIP-Spektren vermessen. Die Superpositionen in Abbildung 4.34 zeigen hierbei die sehr gute Qualität der erhaltenen Spektren. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Mischphasen wurde keines der Enantiomere zu stark orientiert. Die erhaltenen dipolaren Restkopplungen aus den jeweiligen HSQC-Spektren sind in Abbildung 4.35 gezeigt. Für beide Teilphasen wurden RDCs in zufriedenstellenden Größenordnungen (bis zu 13.35 Hz im Betrag) erhalten, die linearen Korrelationen experimenteller und theoretischer RDCs zeigen gute bis sehr gute Übereinstimmungen.

Einen Hinweis auf die Enantiodifferenzierung der jeweiligen Teilphasen gab bereits die Gegenüberstellung der RDCs, wie z.B. am Vorzeichenwechsel der Kopplung C1/H1 zu sehen. Dieser Eindruck der Enantiodifferenzierung kann in der GCB-Matrix in Tabelle 4.4 quantifiziert werden.

Tabelle 4.4 GCB-Matrix für das Mischphasensystem mSpDec/GluBn₂. Für die jeweiligen Mischphasen wurde der Tensor aus den fett markierten Teilphasen bestimmt.

		mSp/GluBn ₂		mSp/GluBn ₂		PPA-mSp		PPA-GluBn ₂	
		+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC
mSp/GluBn ₂	+IPC	1.00	0.71	0.49	0.55	0.95	0.65	0.58	0.65
	-IPC	0.71	1.00	0.13	0.79	0.58	0.98	0.20	0.87
mSp/GluBn ₂	+IPC	0.49	0.13	1.00	0.42	0.73	0.21	0.99	0.22
	-IPC	0.55	0.79	0.42	1.00	0.55	0.89	0.48	0.95
PPA-mSp	+IPC	0.95	0.58	0.73	0.55	1.00	0.55	0.79	0.56
	-IPC	0.65	0.98	0.21	0.89	0.55	1.00	0.27	0.92
PPA-GluBn ₂	+IPC	0.58	0.20	0.99	0.48	0.79	0.27	1.00	0.30
	-IPC	0.65	0.87	0.22	0.95	0.56	0.92	0.30	1.00

Im Gegensatz zum mLLC-System ValDec/GluBn₂ scheint die Orientierung der IPC-Enantiomere in den jeweiligen Teilphasen denen in den Reinphasen zu entsprechen. So wird im homochiralen Tensorvergleich für (+)-IPC ein GCB = 0.95 für PPA-mSpDec und die obere

Phase der mLLC-mSp/Glu erhalten. Für (-)-IPC ist es sogar $GCB = 0.98$. Ein ähnliches Ergebnis wird in den homochiralen Vergleichen zwischen PPA-GluBn₂ und der unteren Phase des mLLC-mSp/GluBn₂ erhalten. Für (+)-IPC beträgt der $GCB = 0.99$, für dessen Enantiomer (-)-IPC $GCB = 0.95$.

Besonders interessant ist der deutliche Unterschied im jeweiligen heterochiralen Vergleich. So gilt für die Reinphase PPA-GluBn₂ $GCB = 0.30$, während derselbe Vergleich in der unteren Teilphase $GCB = 0.42$ ergibt. Im Falle des PPA-mSpDec wird ein heterochiraler Vergleich mit $GCB = 0.55$ erhalten, während sich in der oberen Teilphase lediglich $GCB = 0.71$ ergibt. Trotz der hohen Ähnlichkeiten in den homochiralen Interphasen-Vergleichen ($0.95 < GCB < 0.99$) kommt es in den heterochiralen Analysen zu solchen Schwankungen. Auf Grundlage dieser Beobachtungen muss die Quantifizierung der Enantiodifferenzierung überdacht werden. Die derzeitige Datenlage erlaubt zwar keine Quantifizierung dieses Effekts, jedoch scheint kein linearer Zusammenhang zwischen dem GCB und der tatsächlichen Orientierungsunterschiedlichkeit zu bestehen. Vielmehr haben kleine Schwankungen im Tensor enorm unterschiedliche Auswirkungen auf den GCB -Vergleich. Je nachdem, ob sich die Tensoren ähneln oder verschieden sind, können diese Effekte unterschiedlich stark ausfallen.

Aus dem hier vorgestellten zweiphasigen mLLC-System können somit zwei Tensoren in einer Probe bestimmt werden. Im Gegensatz zu ValDec/GluBn₂-mLLC sind die Unterschiede zwischen den entsprechenden Rein- und Teilphasen für den Analyten IPC aber marginal. Für andere potentielle Analyten könnte sich dies aber wiederum anders darstellen. Deshalb können keine zusätzlichen Tensoren erhalten werden. Jedoch ist es möglich zwei Tensoren in einer Probe zu messen, was zeit- und materialökonomisch eine Verbesserung darstellt. Der Vorteil gegenüber ValDec/GluBn₂-mLLC liegt jedoch in der durchgehend sehr guten Orientierung beider IPC-Enantiomere aufgrund der niedrigeren Mesogenkonzentration. Um die Vorteile des Systems mSpDec/GluBn₂ zu erweitern, wäre die „Isotropie-Schaltung“ einer der beiden Phasen wünschenswert. Hierdurch könnten dann auch die isotropen Kopplungen des zu untersuchenden Analyten in der gleichen Probe bestimmt werden.

Wie eingangs erwähnt besitzt GluBn₂ die niedrigere kritische Konzentration der beiden die Mischphase bildenden PPAs. Es war also das erklärte Ziel, eine Probenkomposition zu finden, in der die obere mSpDec-haltige Teilphase über Temperaturveränderungen wahlweise anisotrop oder isotrop schaltbar wäre. Die hierfür nötige Konzentration sollte zwischen den

beiden zuvor bestimmten kritischen Konzentrationen liegen (8% bzw. 10%). In der Tat konnte bei einer PPA-Konzentration von 9.8% w/w ein solcher Zustand erreicht werden (Abbildung 4.36). Bei 300 K sind beide Teilphasen vollständig anisotrop und über die gesamte Phasenlänge homogen. Durch Erhöhung der Proben temperatur um 20 K kann im oberen Teil der vollständig anisotrope Zustand erreicht werden. Die untere Teilphase wies hierbei auch einen isotropen Anteil auf. Dies stellt aber kein Hindernis dar, da der Tensor in PPA-GluBn₂ bei 300 K im vollständig anisotropen Zustand bestimmt werden kann. Im Übrigen würde eine vollständige Isotropie in der unteren Teilphase keinen Mehrwert für die Strukturanalyse mit sich bringen, da die isotropen Kopplungen bereits aus der oberen Teilphase extrahiert werden können.

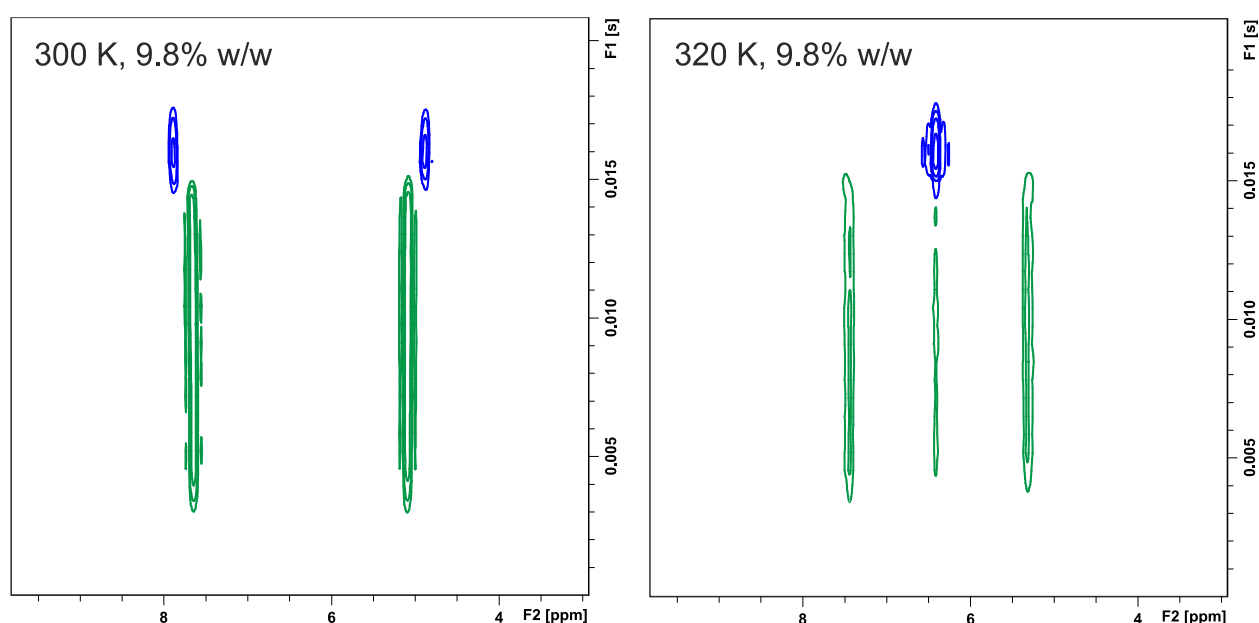


Abbildung 4.36 ²H-Image (76 MHz, links: 300 K, rechts: 320 K) einer mSpDec/GluBn₂-mLLC (mSpDec/GluBn₂-mLLC-38, 9.8% w/w) bei verschiedenen Temperaturen. Der Zustand der oberen Teilphase kann durch leichte Temperaturänderung geschaltet werden. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

Nun galt es dieses thermoresponsive Verhalten auf eine analythaltige mLLC zu übertragen. Hierzu wurde eine Mischphase mit (+)-IPC angesetzt (9.5% w/w). Die scheinbare Konzentrationserniedrigung ist der Tatsache geschuldet, dass sich die PPA-Konzentration auf die Gesamtmenge der Probe (Polymer, Lösungsmittel und Analyt) bezieht. Bezogen auf die eingesetzte Menge CDCl₃ lag jedoch die gleiche Konzentration wie oben vor.

In Abbildung 4.37 sind ²H-Image-Spektren der IPC-haltigen Probe gezeigt. Zunächst fällt auf, dass der isotrope Zustand in der oberen Teilphase nun bereits bei 300 K vorliegt. Ganz offensichtlich hat der Analyt einen Einfluss auf die Phasenstabilität. Die helikale Überstruktur

der Poly(phenylacetylene) wird durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. In IPC liegt mit der alkoholischen Funktionalität ein starker H-Brückendonor vor, der diese stabilisierenden Wechselwirkungen stören könnte. Der Einfluss kann aber nicht allzu stark sein, ansonsten wäre es nicht möglich IPC in sehr guter Qualität in vollständig anisotropen Proben zu vermessen. Normalerweise wird jedoch deutlich oberhalb der kritischen Konzentration gearbeitet, sodass dieser Effekt nicht weiter auffällt. Der anisotrope Zustand der oberen Teilphase sollte durch Absenken der Proben temperatur erreichbar sein. Jedoch zeigte sich bei einer Temperatur von 270 K ein ^2H -Splitting dass drei Domänen aufweist. Dieser Zustand wurde auch bei weiterer Temperaturerniedrigung nicht überwunden. Es muss angenommen werden, dass IPC den Aufbau des anisotropen Zustands bei der gewählten Konzentration soweit stört, dass er bei geeigneten Temperaturen nicht erreicht wird.

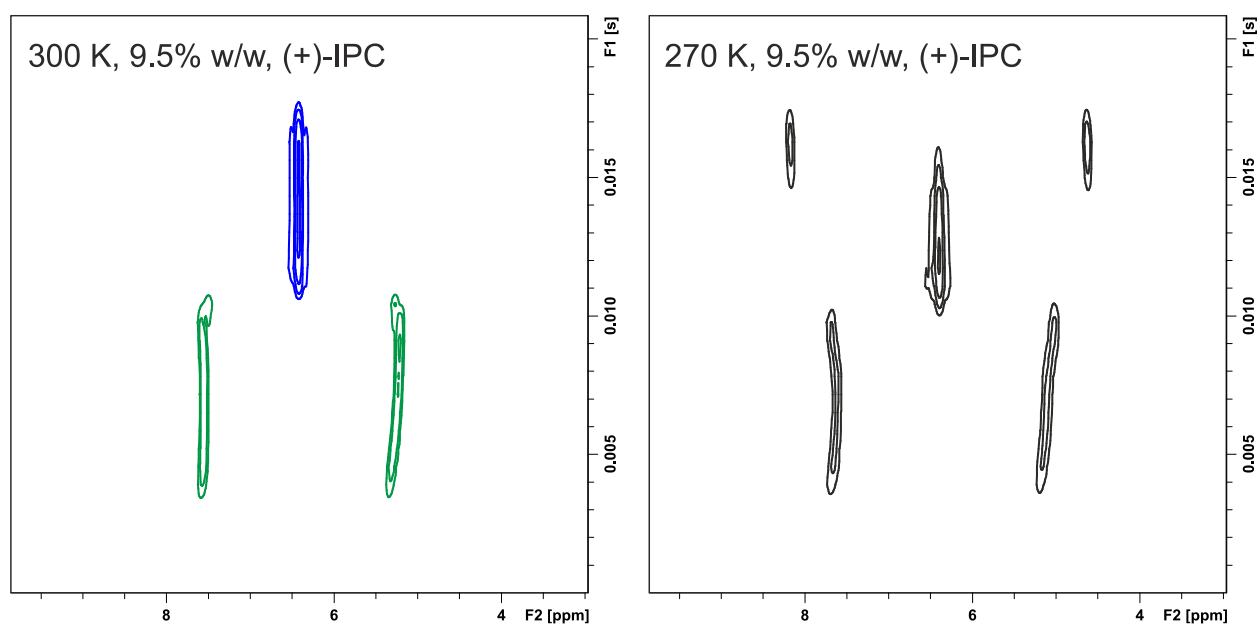


Abbildung 4.37 ^2H -Image (76 MHz, links: 300 K, 270 K) einer mSpDec/GluBn2-mLLC (mSpDec/GluBn2-mLLC-39, 9.8% w/w, 24.6 mg (+)-IPC) bei verschiedenen Temperaturen. Die Konzentration entspricht, bei Nichtberücksichtigung des gelösten Analyten, 9.8% w/w. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.16.

In nächster Konsequenz könnte durch marginale Konzentrationsänderung nach einer Probenzusammensetzung gesucht werden, die das gewünschte Verhalten zeigt. Offensichtlich bewegt man sich hier aber in einem metastabilen Zustand, der durch den Analyten maßgeblich beeinflusst wird. Es ist anzunehmen, dass die Probenzusammensetzung für jeden Analyten, eventuell sogar für Enantiomerenpaare, neu eingestellt werden muss. In Anbetracht des zu erwartenden Mehrwerts, der Extraktion isotroper skalarer Kopplungen steht der Aufwand hierbei aber in keinerlei Relation zum Nutzen.

Auch wenn die thermische Schaltbarkeit der (An)isotropie der oberen Teilphase in Anwesenheit von IPC fehlschlug, stellt das hier entwickelte zweiphasige System eine nützliche Weiterentwicklung der PPA-Alignmentmedien dar. Die Bestimmung zweier Tensoren aus einer Probe spart Zeit bei der Probenpräparation und der Vorbereitung der NMR-Experimente. Diese Vorteile können selbstverständlich nur in Kombination mit dem orts aufgelösten HSQC-CLIP-Experiment der Arbeitsgruppe LUY ausgespielt werden. Hierbei ist das Signal-Rausch-Verhältnis etwas schlechter als beim klassischen HSQC-CLIP, jedoch konnte in der vorliegenden Dissertation an mehreren Beispielen gezeigt werden dass die Spektrenqualität bei ausreichender Probenmenge absolut zufriedenstellend ist.

Im Gegensatz zu dem im vorigen Kapitel vorgestellten System ValDec/GluBn₂ orientieren die jeweiligen Teilphasen identisch zu den reinen Polymeren. Hierdurch können zwar weniger Tensoren erhalten werden, jedoch kam es aufgrund der niedrigeren Konzentration zu keiner übermäßig starken Analytorientierung.

Aufgrund der im AK REGGELIN erarbeiteten Datenlage und dem daraus generierten Know-How ist davon auszugehen, dass prinzipiell auch Aldehyde, Ketone, Ester, Amine und Kohlenwasserstoffe problemlos in einem stabilen Zweiphasengemisch untersucht werden können. Einzig starke Wasserstoffbrückendonoren wie freie Carbonsäuren zeigen in bestimmten PPAs zu starke Orientierungen. Hier müsste im Einzelfall untersucht werden ob eine quantitativ auswertbare Orientierung vorliegt. Die Analytkompatibilität soll an dieser Stelle aber nicht weiter untersucht werden. Stattdessen sei auf die entsprechende Literatur verwiesen.^[49, 138-141]

4.2 Quervernetzte, helikal-chirale Alignment-Medien

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation sollte eine Strategie zur Quervernetzung helikal-chiraler Poly(phenylacetylene) entwickelt werden. Hierbei wurde konsequent die polymeranaloge Umsetzung funktionalisierter Copolymere auf Valin-Basis untersucht. Prinzipiell eröffneten sich dabei verschiedenste Möglichkeiten (Abbildung 4.38):

- **Addition**, z.B. hydroxyfunktionalisierte PPAs mit Bisocyanaten^[183]
- **Reversible Addition**, z.B. Cycloadditionen (DIELS-ALDER/RETRO-DIELS-ALDER)
- **Kondensation**, z.B. Umesterung mit Diaminen^[173]
- **Kettenwachstumsreaktionen**, z.B. radikalische Polymerisation von Styrol oder photoinduzierte, ringöffnende Polymerisation von Oxetanen
- **Kettenwachstumsreaktionen in Matrix**, z.B. in Gegenwart von Styrol^[49, 174]

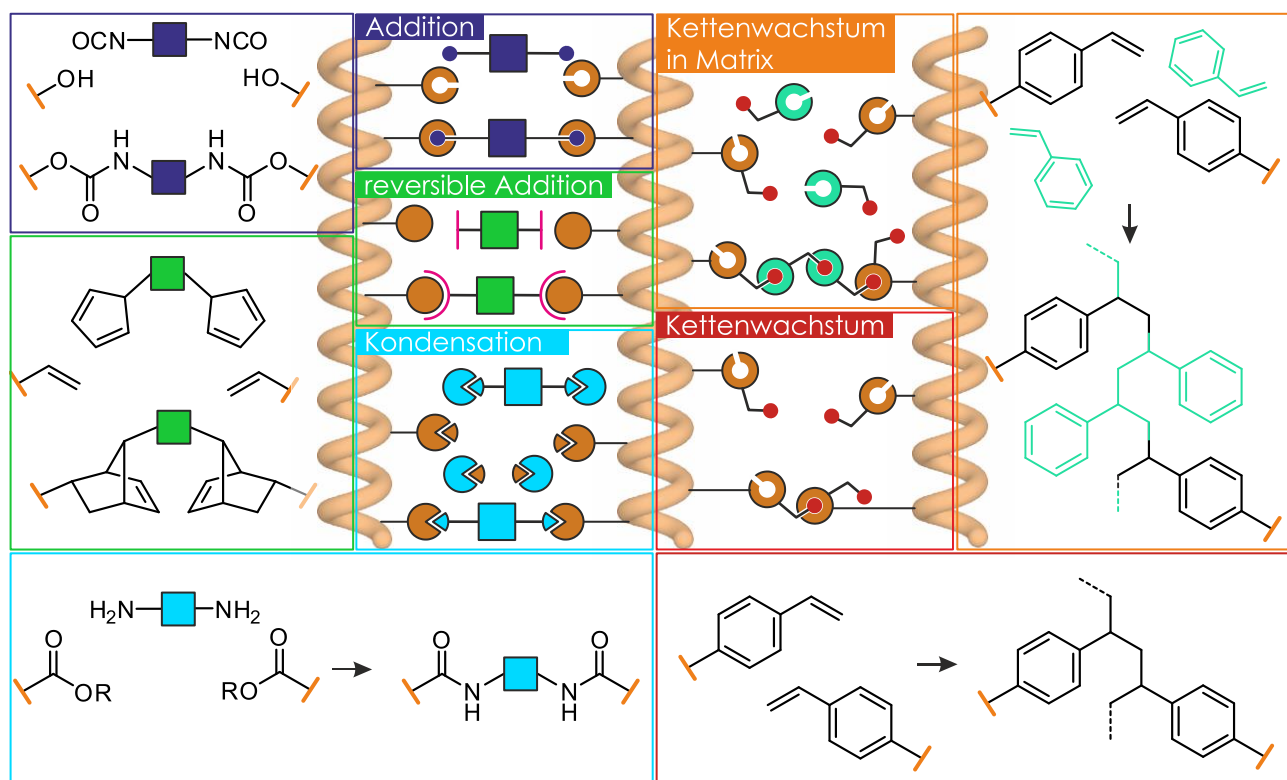


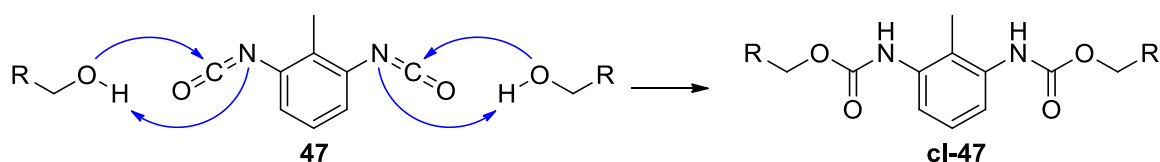
Abbildung 4.38 Mögliche Arten polymeranaloger Umsetzungen zur Quervernetzung von Poly(phenylacetylenen).

Die Abbildung ist hierbei nicht als abzuarbeitender Synthesepfad, sondern vielmehr im Sinne potentieller Möglichkeiten zu betrachten, von denen letztlich nicht alle umgesetzt wurden.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden schlussendlich vier unterschiedliche Quervernetzungsstrategien untersucht. Das folgende Kapitel gibt die chronologische Entwicklung dieser Versuche an. Die untersuchten Vernetzungsstrategien werden in der, während der Dissertation rational erdachten Reihenfolge mit Monomersynthese, Copolymercharakterisierung und – sofern untersucht – NMR-Eigenschaften präsentiert.

4.2.1 Quervernetzung hydroxyfunktionalisierter Poly(phenylacetylene) mit Bisisocyanat

Im Zuge der eigenen Master-Thesis wurde ein Quervernetzungssystem aus hydroxyfunktionalisierten Poly(phenylacetylenen) und 2,5-Toluoldiisocyanat (TDI) entwickelt (Schema 4.12).^[183] Der Vorteil dieses Systems liegt in der nebenproduktfreien Addition, die ohne thermische oder elektromagnetische Einwirkung auskommt, wodurch negative Einflüsse auf das temperatur- und lichtempfindliche PPA-Rückgrat vermieden werden.

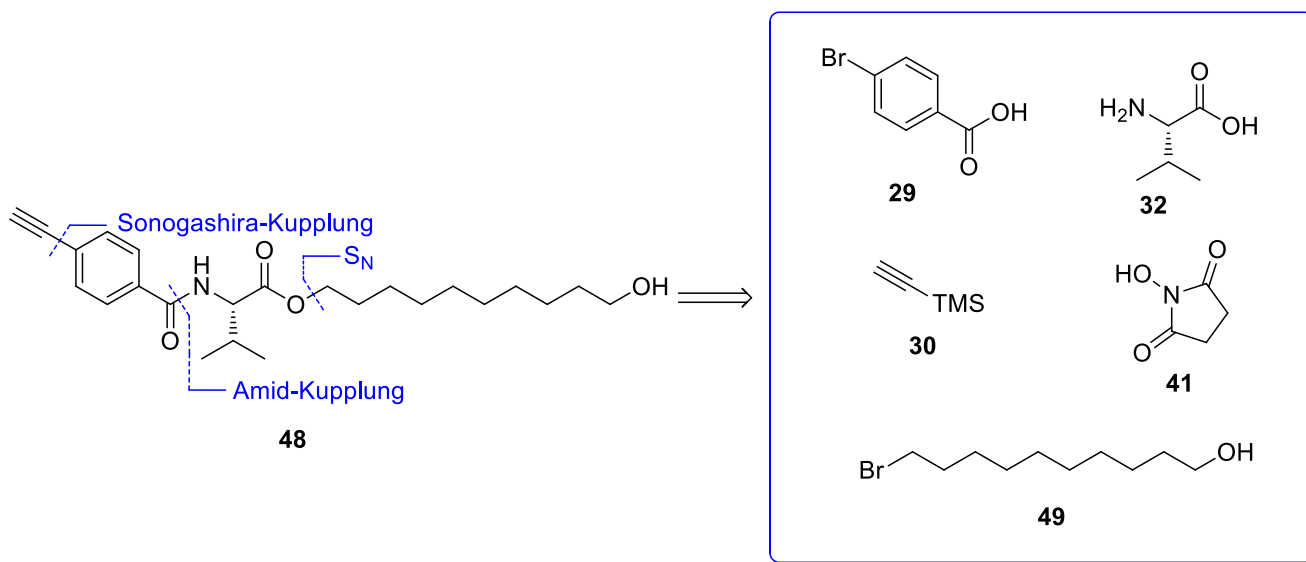


Schema 4.12 Additionsreaktion zur Quervernetzung hydroxyfunktionalisierter Poly(phenylacetylene) mittels Toluoldiisocyanat **47** zum quervernetzten **cl-47** (*cl* = *crosslinked*).

Die auf dem Gebiet der Bisisocyanat-Vernetzung erzielten Ergebnisse werden im folgenden Kapitel präsentiert.

4.2.1.1 Monomersynthese

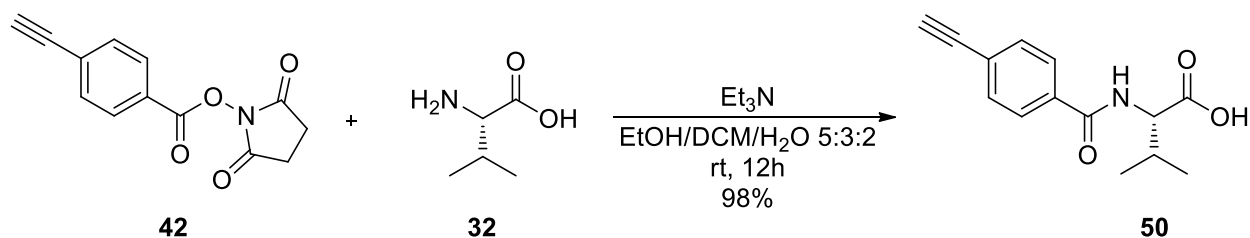
Die Retrosynthese des hydroxyfunktionalisierten Monomers **48** orientiert sich an den, in Kapitel 4.1.1 bereits vorgestellten, Decylester-Monomeren (Schema 4.13).



Schema 4.13 Retrosynthese des hydroxyfunktionalisierten Phenylacetylens **48**.

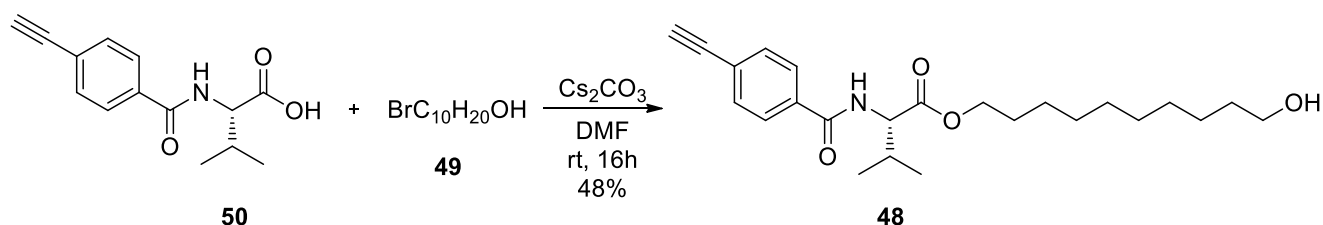
Der konvergenten Synthesestrategie, wie sie in Kapitel 4.1.1 vorgestellt wurde, steht im Falle des Monomers **48** eine lineare Sequenz entgegen. Die Acetylenkomponente wird hierbei erneut über das Bromid **29** und das Acetylen **30** aufgebaut, zudem erfordert die gewählte Route die Synthese des Aktivesters mit Succinimid **41**. Statt eines Decylesters wird die freie Aminosäure **32** mit der Acetyleneinheit gekuppelt. Im finalen Schritt erfolgt eine nucleophile Substitutionsreaktion mit dem ω -Hydroxybromid **49**.

In Syntheserichtung begann die Herstellung des Monomers **48** mit der Umsetzung des in Kapitel 4.1.1 vorgestellten Aktivesters **42** mit Valin **32** (Schema 4.14). Das ternäre Lösungsmittelgemisch war einem Patent entnommen.^[184] Die Umsetzung erfolgte im basischen Milieu und lieferte die *N*-funktionalisierte Aminosäure **50** als Rohprodukt in quantitativer Ausbeute. Es wurden zwar Versuche zur Aufreinigung unternommen, jedoch konnte keine ökonomische Methode hierfür entwickelt werden. Die Abtrennung der Nebenprodukte erfolgte deshalb auf Stufe des Monomers.



Schema 4.14 Umsetzung des Aktivesters **42** zum *N*-funktionalisierten Valin **50**.

Die Umsetzung zum Monomer **48** erfolgte im polar-aprotischen Medium mit der unter diesen Bedingungen starken Base Cäsiumcarbonat (Schema 4.15). Durch die Einführung der alkoholischen Funktionalität büßt die Zielverbindung **48** im Vergleich zum Stammmonomer **12** seine außerordentlich gute Kristallisierbarkeit ein. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde das OH-Monomer **48** in mäßiger Ausbeute, jedoch elementaranalysenrein erhalten.



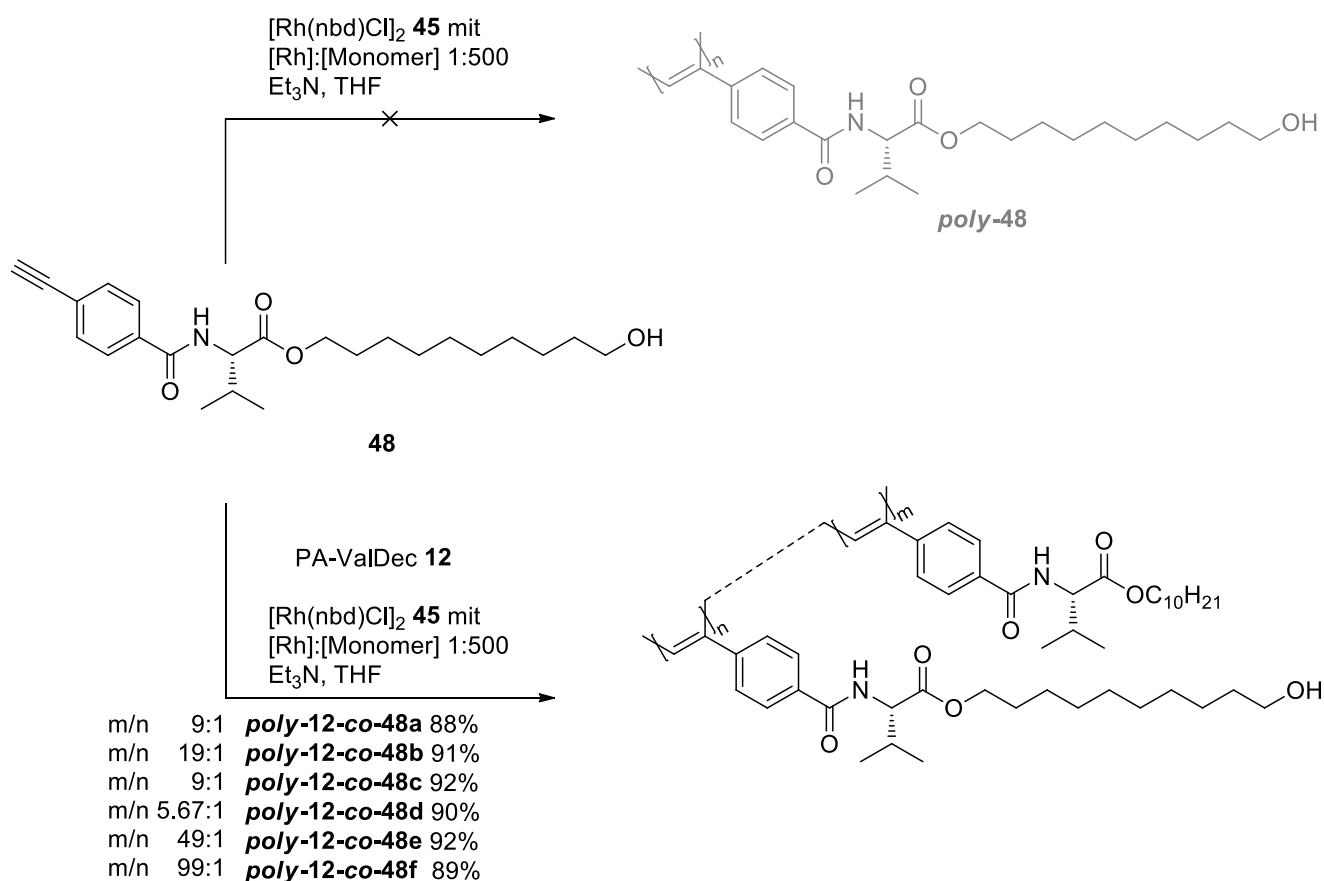
Schema 4.15 Synthese des hydroxyfunktionalisierten Monomers **48**.

4.2.1.2 Polymerisation und Charakterisierung des hydroxyfunktionalisierten Phenylacetylen **48**

Die Copolymerisation des OH-substituierten Phenylacetylen **48** und des Valin-Monomers **12** erfolgte in verschiedenen, statistischen Zusammensetzungen nach dem Rh/Et₃N-Protokoll in sehr guten Ausbeuten. Die verschiedenen Zusammensetzungen der Copolymere gingen chronologisch aus den während der Gelherstellung angestellten Überlegungen hervor, welche in Abschnitt 4.2.1.3 beschrieben sind. Der besseren Übersicht halber werden die Polymerisationsergebnisse hier aber im Verbund vorgestellt.

Eine Homopolymerisation des Monomers **48** führte zu einem in gängigen Lösungsmitteln unlöslichen Gel, sodass keine Aufarbeitung stattfinden konnte (Schema 4.16 oben). Das Homopolymer *poly-48* wäre hierbei nicht nur für eine systematische Quervernetzung durch

Zugabe definierter, substöchiometrischer Mengen TDI interessant. Aufgrund der polaren Endgruppe wäre eine potentielle Löslichkeit in DMSO denkbar. Aufgrund der nahezu universellen Kompatibilität dieses Lösungsmittels mit organischen Verbindungen ist die Entwicklung enantiodifferenzierender, DMSO-basierter Alignment-Medien besonders wünschenswert.



Schema 4.16 Die Rh/Et₃N-initiierte Polymerisation des hydroxyfunktionalisierten Phenylacetylen **48** führte im Falle der Homopolymerisation zu einem unlöslichen Gel. Die statistischen Copolymere **poly-12-co-48a-f** sind dagegen gut löslich.

Das temperaturabhängige CD/UV-Spektrum des Copolymers **poly-12-co-48a** ist als Beispiel in Abbildung 4.39 (links) gezeigt. Die Spektren sämtlicher synthetisierter Copolymere unterscheiden sich lediglich marginal, weshalb auf die vollständige Darstellung in diesem Kapitel verzichtet wird (vgl. Kapitel 6.4.4.) Der positive Cotton-Effekt bei $\lambda \sim 360$ nm weist hierbei auf eine rechtsgängige Helix hin.^[136] Dies steht im Einklang mit dem nativen Homopolymer PPA-L-ValDec **poly-12**. Die chemische Modifikation scheint offensichtlich keinen Einfluss auf Helixgangrichtung oder –stabilität auszuüben. Dies stellt einen wichtigen

Befund auf dem Weg zu quervernetzten, helikal-chiralen Alignment-Medien dar. Da PPA-L-ValDec die bislang stärkste, literaturbekannte Enantiodifferenzierung für IPC zeigt,^[50] war die Etablierung eines auf diesem Polymer basierenden SAG-Mediums ohne Beeinflussung der Helixkonformation überaus wünschenswert.

Die GPC-Analyse der hergestellten Copolymere offenbart die für Rh/Et₃N-initiierte PPAs typische, breite Kettenlängenverteilung (Abbildung 4.39 rechts). Hinsichtlich weiterführender Untersuchungen zur polymeranalogen Umsetzung der terminalen Hydroxyfunktionalitäten sollten die ungleichen Kettenlängen jedoch keine Rolle spielen.

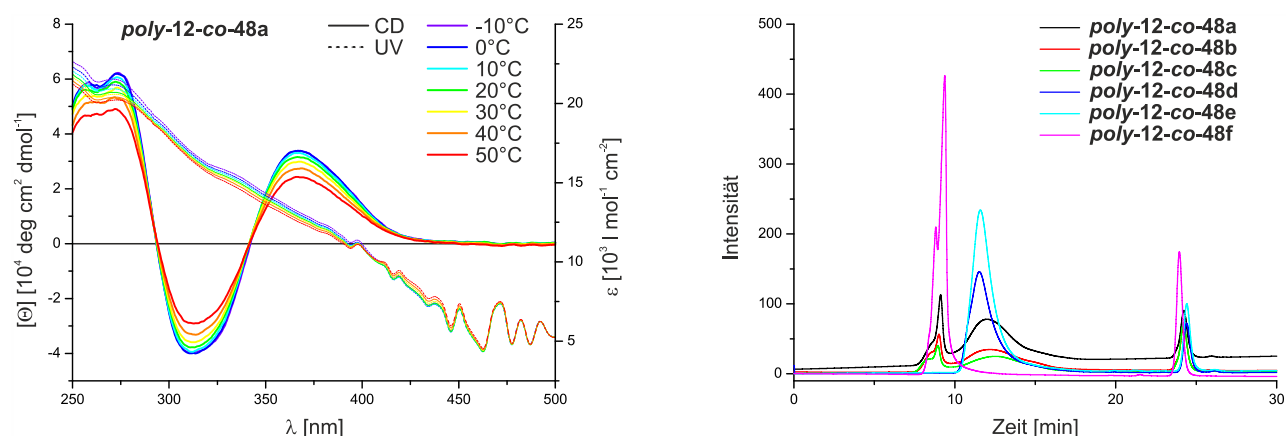


Abbildung 4.39 Links: Ausgewähltes, temperaturabhängiges CD/UV-Spektrum des Copolymers *poly-12-co-48a*. Rechts: GP-Chromatogramme der hergestellten Copolymere *poly-12-co-48a-f*.

4.2.1.3 Versuche zur Herstellung zylindrischer Polymergele

Die Vernetzung der terminal hydroxysubstituierten Copolymere *poly-12-co-48* erfolgte mit dem bisfunktionalisierten Isocyanat TDI 47 (vgl. Schema 4.12). Diese Additionsreaktion läuft ohne thermische Aktivierung oder UV-Bestrahlung ab und ist damit prädestiniert für die potentiell thermisch- und UV-labilen Poly(phenylacetylene). Die Carbamatbildung läuft hierbei vermutlich sehr schnell ab, weshalb eine zügige Homogenisierung des Reaktionsgemisches nötig ist. Es wurde deshalb zunächst in einem silylierten Glasröhrchen definierten Durchmessers eine homogene Lösung des Copolymers *poly-12-co-48* in CHCl₃ durch Zentrifugation hergestellt. Diese wurde mit einer TDI-Lösung in CHCl₃ versetzt und zügig durch erneutes Zentrifugieren homogenisiert. Hierbei wurde die Zusammensetzung der Quervernetzerlösung so gewählt, dass eine gewünschte Stoffmenge TDI (bezogen auf OH-Funktionalitäten) bei definierter Gesamtkonzentration des Copolymers erreicht wurde.

Nach Lagerung im Dunkeln (2-15 Tage) und erfolgreicher Vernetzung wurden die Rohre geöffnet. Im Falle formstabiler Gele erfolgte die Trocknung mittels $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ -Gradienten (sukzessive Erhöhung MeOH) oder direkt an Luft.

Es wurden Testreihen zur Herstellung von TDI-vernetzten PPA-Gele unternommen (Tabelle 4.5). Hierbei galt es, die Bedingungen der polymeranalogen Umsetzung zu zylindrischen SAG-Medien definierten Durchmessers zu optimieren.

Tabelle 4.5 Parameter ausgewählter PPA-Gele auf Basis hydroxyfunktionalisierter PPAs. Die Unterteilung mit horizontalen Linien zeigt, welche Versuche parallel unternommen wurden. Eine Auflistung aller relevanten Parameter wie Einwaagen etc. findet sich im Experimententeil in Tabelle 6.14.

#	<i>poly-12</i> <i>-co-56</i>	$\varnothing_{\text{Rohr}}$ [mm]	C_{PPA} [%w/w]	%OH ^[a]	%TDI	Trocknung	Eigenschaften Gel
1	a	6	10,0	10	10	-	nicht erfolgreich
2	a	6	10,0	10	50	-	nicht erfolgreich
3	a	6	10,0	10	100	-	nicht erfolgreich
4	a	8	10,0	10	10	-	nicht erfolgreich
5	a	8	10,0	10	50	-	nicht erfolgreich
6	a	8	10,0	10	100	MeOH-Gradient	reißt beim Quellen
7	a	10	10,0	10	10	-	nicht erfolgreich
8	a	10	10,0	10	50	-	nicht erfolgreich
9	b	5	25,0	5	>100	MeOH-Gradient	vernetzt vorzeitig
10	c	5	25,0	10	>100	MeOH-Gradient	reißt beim Quellen
11	f	4	25,0	1	50	MeOH-Gradient	reißt beim Quellen
12	f	4	15,0	1	50	-	nicht erfolgreich
13	e	5	19,2	2	50	MeOH-Gradient	reißt beim Quellen
14	e	5	15,0	2	50	MeOH-Gradient	reißt beim Quellen
15	b	7,8	20,0	5	50	an Luft	nicht zylindrisch
16	d	7,8	20,0	15	50	an Luft	nicht zylindrisch
17	b	9,8	15,0	5	50	-	nicht zylindrisch
18	c	9,8	15,0	10	50	-	nicht zylindrisch
19	c	7,7	20,0	10	50	an Luft	nicht zylindrisch
20	d	9,8	15,0	15	50	-	nicht erfolgreich
21	d	5,8	25,0	15	50	an Luft	reißt beim Quellen
22	d	5,8	30,0	15	50	an Luft	nicht zylindrisch
23	c	4,8	33,0	10	50	an Luft	nicht zylindrisch
24	d	5,8	33,0	15	50	an Luft	nicht zylindrisch
25	c	5,8	35,0	10	50	-	beim Öffnen zerstört
26	c	5,8	33,0	10	50	an Luft	nicht zylindrisch

[a] prozentualer Anteil des quervernetzbaaren Monomers im Copolymer

In einem ersten Versuch wurden bei gleicher Polymerkonzentration (10% w/w) sowohl der Durchmesser des silylierten Syntheseröhrchens als auch der prozentuale Anteil Quervernetzer (in Relation zum Monomerfeed des eingesetzten Copolymers) variiert (**Eintrag 1-8**). Dem Rohrdurchmesser wurde intuitiv die größte Beeinflussung des finalen Geldiameters beigemessen, was sich im Verlauf der Dissertation auch so bestätigte. Jedoch konnten in keinem Fall einwandfreie, zylindrische Polymergele erhalten werden, unabhängig ob TDI substöchiometrisch (10%; **Eintrag 1,4, 7**), equimolar (50%, **Eintrag 2, 5, 8**) oder im Überschuss (100%, **Eintrag 3, 6**) eingesetzt wurde. Zwar wurde bei einem TDI-Überschuss in einem Fall ein Stick erhalten, jedoch war dieser stark deformiert und riss auch schnell im NMR-Röhrchen (**Eintrag 6**).

Im nächsten Versuch wurde die Polymerkonzentration drastisch erhöht (25% w/w) bei einem OH-Anteil im Copolymer von 10% (**Eintrag 9**) und 5% (**Eintrag 10**). Hier zeigte sich erstmals die Problematik, dass die Probenhomogenisierung langsamer abläuft als die Vernetzung, was zu vorzeitiger Vergelung führt (**Eintrag 9**). Aber auch eine erfolgreiche Vernetzung führte zu keinem stabilen Gel (**Eintrag 10**).

Im Folgenden wurde der OH-Anteil im Copolymer drastisch reduziert (**Eintrag 11-14**). Hierdurch wurde ein flexibleres, auf Scherkräfte besser reagierendes, Gelnetzwerk erhofft, welches die uniaxiale Streckung unbeschadet übersteht. Zudem wurde wiederum eine stöchiometrische TDI-Menge zugegeben, um die Vernetzung jeder alkoholischen Position zu gewährleisten. Die Probe mit der geringsten Polymerkonzentration führte hierbei nicht zu einem stabilen Gel (**Eintrag 12**). Dies wies darauf hin, dass zumindest bei geringen OH-Anteilen im Copolymer relativ hochkonzentrierte Polymerlösungen Verwendung finden müssen. Dies wiederum relativiert die Interpretation der ersten Ergebnisse (**Eintrag 1-8**). Aber auch die aus den Proben höherer Konzentration erhaltenen Gele zeigten eine starke Deformation und erwiesen sich als nicht quellstabil (**Eintrag 11, 13, 14**).

Im weiteren Verlauf wurde die Trocknungsmethode grundlegend geändert. Die im Methanol-Gradienten kontrahierten Gele waren allesamt deformiert und wiesen eine unregelmäßig beschaffene Zylinderoberfläche auf. Es lag nahe, dass aufgrund der abstoßenden Wechselwirkung des Polyacetylens mit Methanol und der daraus resultierenden Kontraktion des Gels starke Deformationskräfte auf das Material wirken. Deshalb wurden die Polymergele fortan lediglich an Luft getrocknet.

Die ersten Versuche führten hierbei zwar zu erfolgreich vernetzten Polymergelen, jedoch konnten diese aufgrund ihrer unregelmäßigen Form nicht in ein NMR-Röhrchen eingebracht werden (**Eintrag 15, 16**). Durch Verdünnung der Polymerlösung konnte hierbei keine Verbesserung erzielt werden (**Eintrag 17, 18, 20**), auch eine andere Copolymerzusammensetzung brachte keinen Erfolg (**Eintrag 19**).

Bei Trocknung an Luft verdampft das Lösungsmittel sukzessive aus dem Material, was zur Kontraktion des Gels führt. Je mehr Lösungsmittel verwendet wird, desto mehr verdampft schließlich, was zu erhöhter Kontraktion führt. Deshalb wurden in den Folgeversuchen höhere Konzentrationen (25-35% w/w) verwendet (**Eintrag 21-26**). Unabhängig von den gewählten Parametern Rohrdurchmesser, Konzentration und Copolymerzusammensetzung konnten hierbei jedoch keine zylindrischen Sticks erhalten werden. Zwar konnte eines der deformierten Gele in ein NMR-Röhrchen eingebracht werden (**Eintrag 21**), dort riss es aber nach wenigen Tagen des Quellvorgangs. Allen, bei höheren Polymerkonzentrationen hergestellten, Gelen waren, neben der nicht-zylindrischen Form, bei genauerer Betrachtung auch makroskopische Inhomogenitäten in Form von Luftblasen gemein. Dies ist vermutlich auf die schnell ablaufende Vernetzungsreaktion zurück zu führen. In Abbildung 4.40 ist eine Auswahl erfolgreich vernetzter, aber stark deformierter Gele gezeigt.

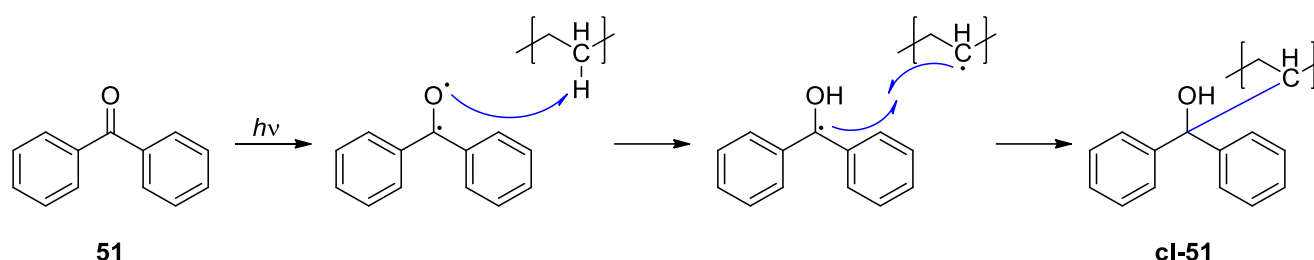


Abbildung 4.40 Auswahl erfolgreich vernetzter, jedoch aufgrund von Inhomogenitäten deformierter Polymergele auf Grundlage des hydroxyfunktionalisierten *poly-12-co48*.

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen konnte kein Parameterset gefunden werden, welcher die Herstellung stabiler, zylindrischer SAG-Medien von hydroxyfunktionalisierten PPAs ohne vorzeitige Quervernetzung erlaubte. Bei weiteren Untersuchungen wurde deshalb auf Systeme zurückgegriffen, deren Quervernetzung gezielt durch einen externen Trigger (Bestrahlung oder Temperatur) nach vollständiger Homogenisierung gestartet werden konnte.

4.2.2 Quervernetzung von Poly(phenylacetylenen) mittels freiem Photoquervernetzer

Die photochemische Quervernetzung von Polymeren kann mithilfe von Benzophenon realisiert werden. Hierbei wird ein mesomeriestabilsiertes Biradikal gebildet, welches durch Protonenabstraktion aus Methylenheiten reaktive Radikale bildet. Die verbliebenen Radikale rekombinieren wiederum und bilden eine kovalente Bindung aus (Schema 4.17).^[185]

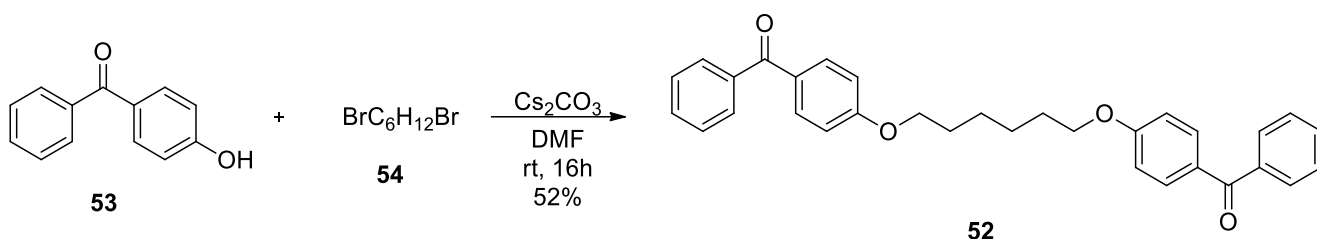


Schema 4.17 Photoinduzierte Reaktion von Benzophenon **51** mit Methylengruppen.

Es wurde versucht diesen Vernetzungsmechanismus durch Verwendung bisfunktionaler Benzophenone auf PPAs zu übertragen. Das native Poly(phenylacetylen) PPA-L-Val **poly-12** bietet in der C-terminalen Decylesterkette ausreichend Methylenpositionen für einen solchen Vernetzungsmechanismus. Von besonderem Charme zeigt sich diese Methode aufgrund der fehlenden Notwendigkeit zur Synthese von Copolymeren. Sollte diese Methode Erfolg zeigen, so ist die Ausweitung auf weitere Polymerklassen und somit zur universellen Quervernetzungsstrategie denkbar.

4.2.2.1 Synthese des Bisbenzophenons

Die einstufige Synthese des Bisbenzophenons **52** geht vom phenolischen Benzophenon **53** aus. Die Umsetzung von zwei Äquivalenten Hydroxybenzophenon **53** mit dem Dibromid **54** erfolgt in DMF mit Cäsiumcarbonat als Base (Schema 4.18). Das Produkt **52** wird nach Kristallisation in Form von Plättchen elementaranalysenrein erhalten. Die mäßige Ausbeute ist hierbei vor allem Verlusten aufgrund elektrostatischer Aufladung zuzuschreiben.



Schema 4.18 Synthese des Bisbenzophenons **52**.

4.2.2.2 Versuche zur Quervernetzung mittels UV-Bestrahlung

Um die Eigenschaften des Universalvernetzers **52** zu untersuchen, wurden im AK REHAHN (TU Darmstadt) Vorversuche im Polymerfilm unternommen. Hierbei wurde per *spin coating* ein dünner Polymerfilm (0.1 ml; 10 mg/ml) inklusive Bisbenzophenon **52** (20% w/v) auf eine Glasträgerplatte aufgetragen, mittels UV-Lampe (254/366 nm, 3 min) bestrahlt, getrocknet (60°C, 5 min) und ein UV-Spektrum detektiert (Abbildung 4.41 oben).^[186] Nach dem ersten Spektrum wurde mit THF (0.1 ml) gespült und nach erneutem *spin coating* und Trocknung ein zweites Spektrum aufgenommen (Abbildung 4.41 unten). Hierbei sollte nicht vernetztes Material abgespült werden, sodass nur vernetzte Polymerketten zum Spektrum beitragen.

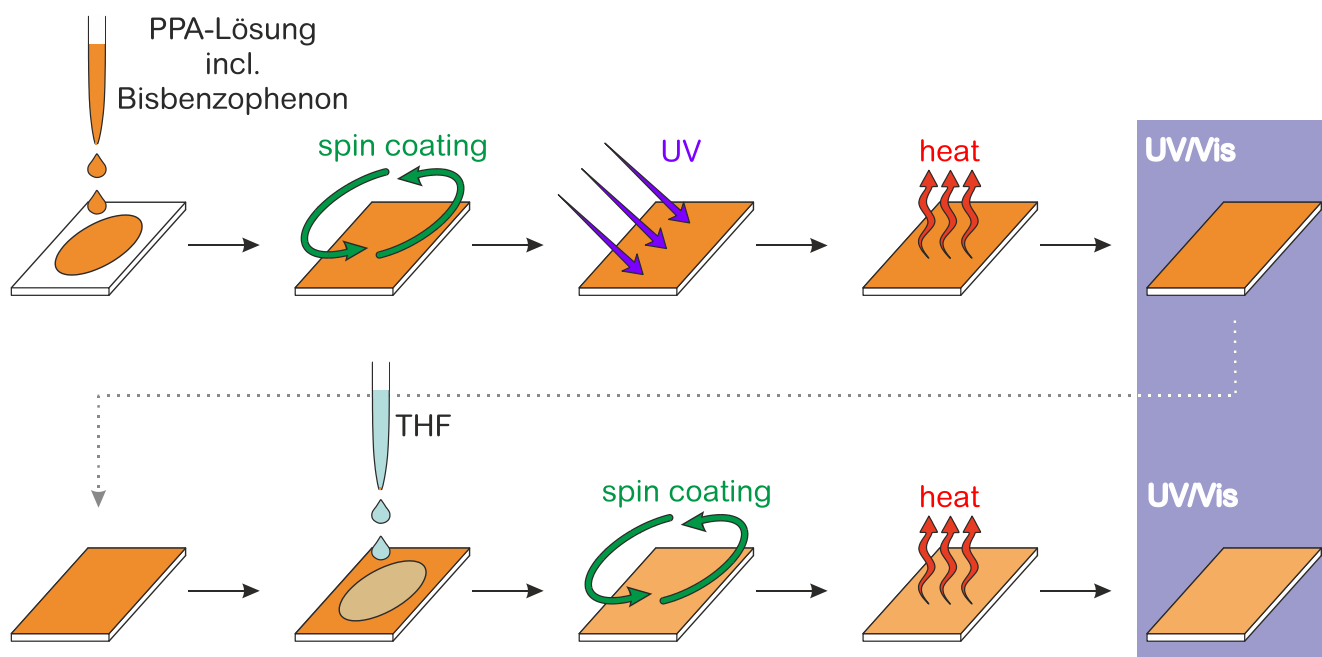


Abbildung 4.41 Schematische Darstellung einer PPA-Filmvernetzung mittels UV-Bestrahlung auf einem Glassubstrat.

Die UV-Spektren einer nach dem oben beschriebenen Protokoll hergestellten Probe von **poly-12** sind in Abbildung 4.42 gezeigt. Hierbei ist die Wellenlänge des UV-Lichts gegen die relative Absorption aufgetragen. Der Quervernetzungsgrad $\%_{\text{QV}}$ bezieht sich auf die Verhältnisse der Absorptionsmaxima bei $\lambda = 280$ nm. Für das hier untersuchte Polymer konnte nach THF-Spülung ein Quervernetzungsgrad von $\%_{\text{QV}} = 16\%$ erreicht werden. Dies stellte kein zufriedenstellendes Ergebnis im Hinblick auf eine möglichst vollständige UV-Vernetzung dar. Jedoch war somit der Beweis erbracht, dass eine Photoquervernetzung mittels Bisbenzophenon **52** prinzipiell möglich ist.

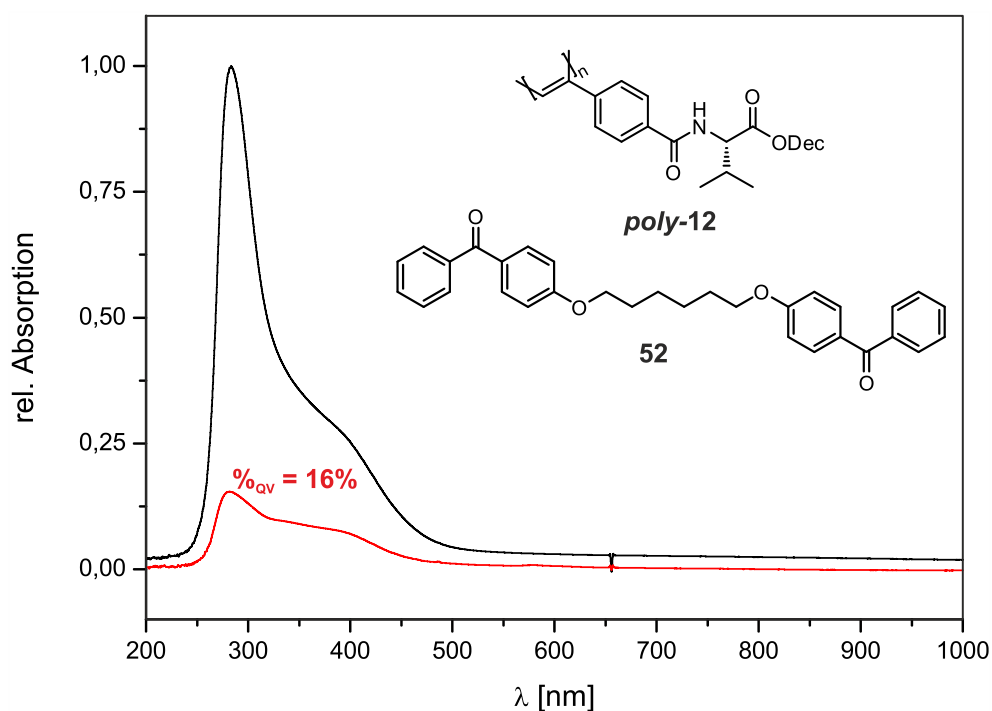


Abbildung 4.42 UV-Spektren eines PPA-L-ValDec-Films nach UV-induzierter Quervernetzung mittels Bisbenzophenon **52** (schwarz) und nach Spülvorgang mit THF zum Entfernen nicht-vernetzter Polymerketten (rot).

Der niedrige Vernetzungsgrad könnte hierbei verschiedene Ursachen haben:

- Bisbenzophenon ist ein ineffizienter Quervernetzer für PPAs
- UV-Belichtung unzureichend für vollständige Aktivierung
- UV-Belichtung schädigt Polymerrückgrat
- Thermische Behandlung schädigt Polymerrückgrat
- Thermische Behandlung schädigt Vernetzungspunkte

Der genauen Ursache wurde jedoch nicht auf den Grund gegangen. Da Versuche der Photoquervernetzung von Polyisotrilen^[131] mittels des Bisbenzophenons **52** keinerlei Vernetzung zeigten (Abbildung 4.43), ließ sich die Idee eines Universalvernetzers leider nicht in die Tat umsetzen. Zudem zeigte sich eine schlechte Löslichkeit des Bisbenzophenons **52** in THF (fiel bei RT wieder aus), was eine hohe Dosierung als nicht realisierbar erschienen ließ. Desweiteren konnten vielversprechende Ergebnisse für oxetanfunktionalisierte, photovernetzbare PPAs erhalten werden. Aus diesen Gründen wurden weitere Untersuchungen zum Bisbenzophenon **52** als potentieller Quervernetzer eingestellt.

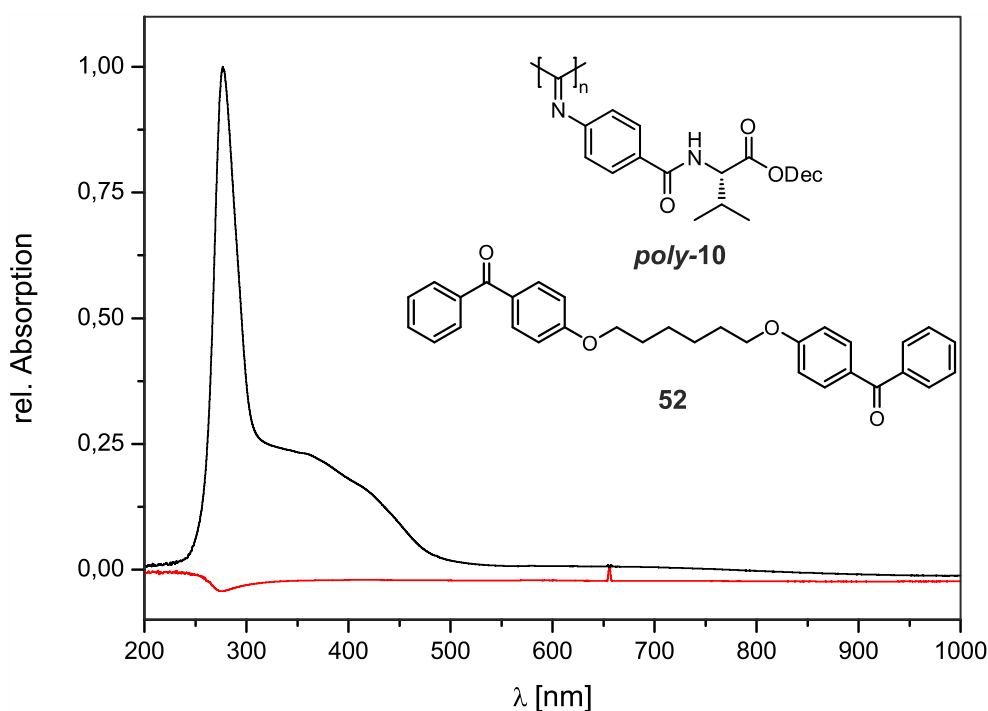
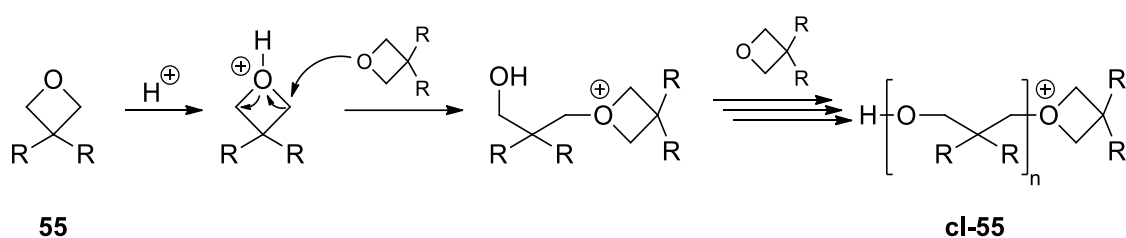


Abbildung 4.43 UV-Spektren eines PIN-L-ValDec-Films nach UV-induzierter Quervernetzung mittels Bisbenzophenon **52** (schwarz) und nach Spülvorgang mit THF zum Entfernen nicht-vernetzter Polymerketten (rot).

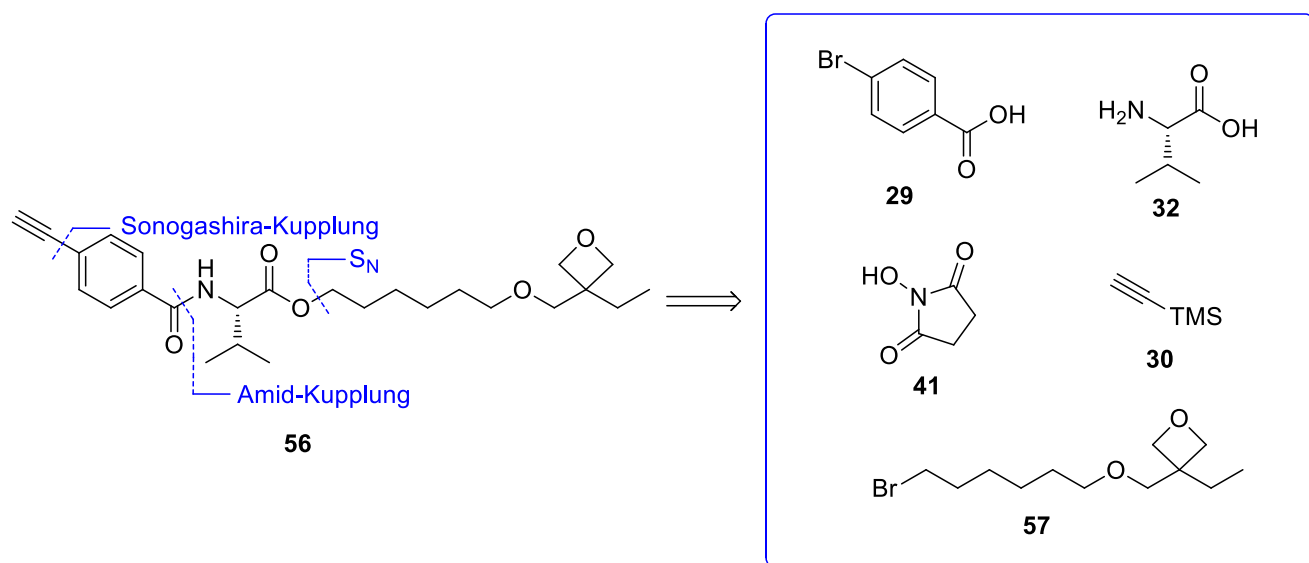
4.2.3 Quervernetzung von oxetanfunktionalisierten Poly(phenylacetylenen) unter Verwendung UV-labiler Photosäuren

Im AK REGGELIN wurden unter anderem auch Strategien zur Quervernetzung von organisch-elektronischen Filmen im Schichtaufbau von OLEDs entwickelt.^[187] In der Dissertation von M. HEMPE wurden oxetanfunktionalisierte Arylkomponenten vorgestellt, die mit Hilfe von Photosäuren UV-induziert quervernetzt werden können. Diese Kettenwachstums-Strategie (vgl. Kapitel 3) wurde für die vorliegende Dissertation adaptiert, um entsprechende Copolymerisate durch Belichtung mit UV-Strahlung in Gegenwart von Photosäuren zu vernetzen (Schema 4.19).^[188]



Schema 4.19 Mechanismus der kationischen, ringöffnenden Polymerisation von Oxetanen.

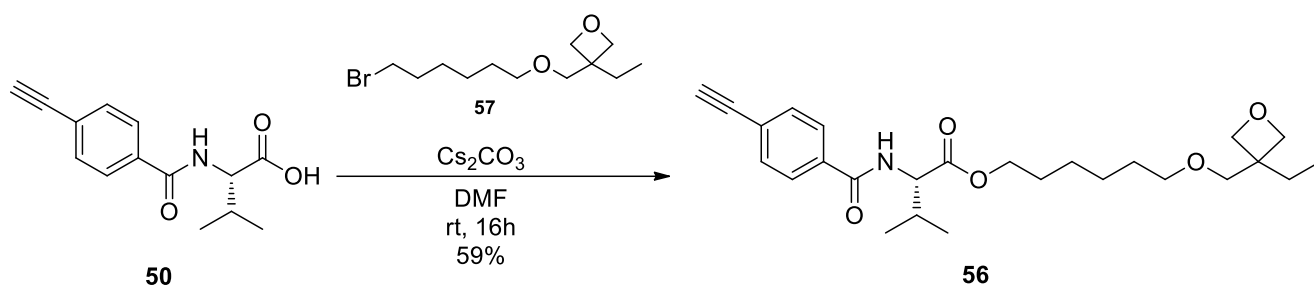
4.2.3.1 Monomersynthese



Schema 4.20 Retrosynthetische Zerlegung des oxetanfunktionalisierten Monomers 56.

Die retrosynthetische Analyse des Monomers **56** zeigt den gleichen linearen Aufbau wie schon das OH-funktionalisierte Monomer **48**. Statt eines ω -hydroxyfunktionalisierten Bromdecanols kommt hier jedoch das Oxetanbromid **57** zum Einsatz (Schema 4.20).

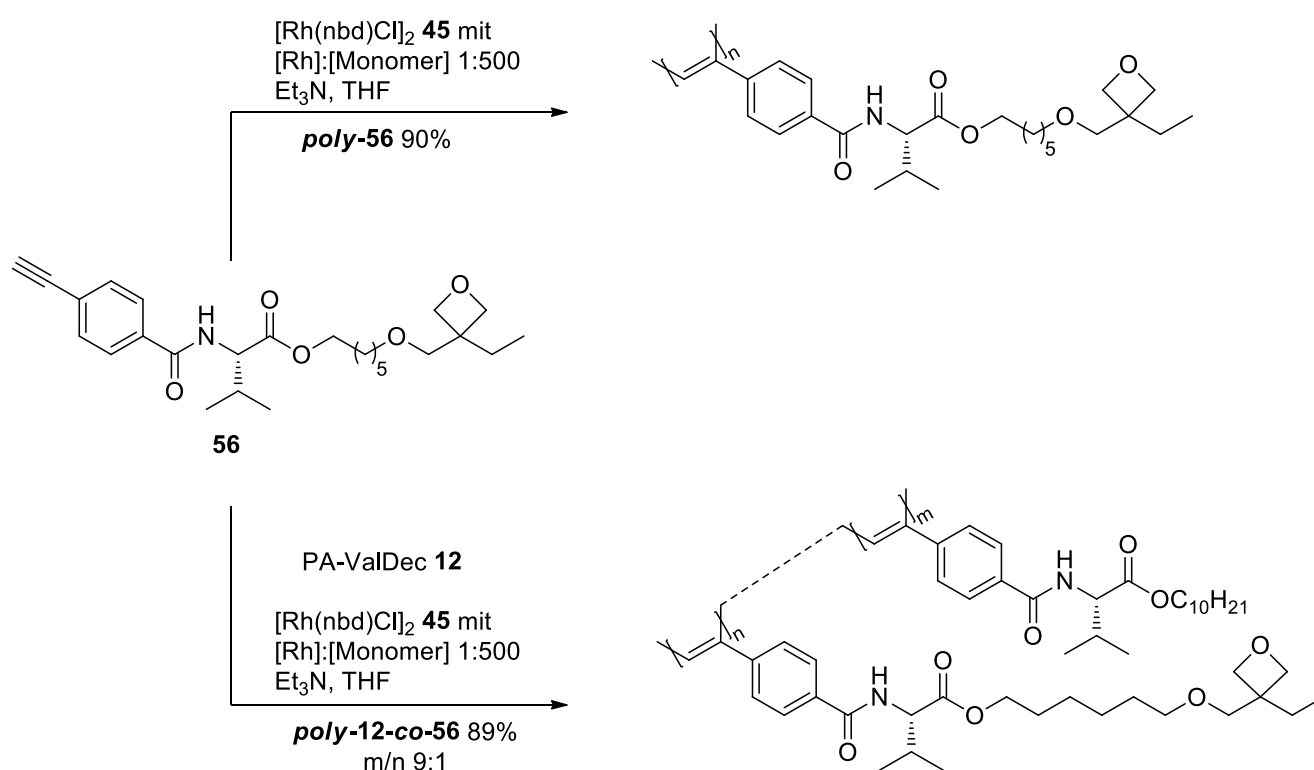
Ausgehend vom *N*-funktionalisierten Valin **50** und dem Oxetan **57** wurde die Zielverbindung **56** in DMF mit Cäsiumcarbonat als Base in mäßiger Ausbeute erhalten (Schema 4.21). Die Aufreinigung erfolgte hierbei säulenchromatographisch, da es sich beim Produkt erneut um ein farbloses Öl handelte. Dieses konnte elementaranalysenrein erhalten werden.



Schema 4.21 Synthese des oxetanfunktionalisierten Phenylacetylen **56**.

4.2.3.2 Polymerisation und Charakterisierung des oxetanfunktionalisierten Phenylacetylyns

Die Polymerisation des oxetanfunktionalisierten Phenylacetylyns **56** erfolgt mit dem Rh/Et₃N-Initiatorsystem. Hierbei wurde das Homopolymer *poly-56* (PPA-ValOxetan) als auch ein Copolymerisat *poly-12-co-56* (PPA-ValDec-co-ValOxetan) in guten Ausbeuten synthetisiert (Schema 4.22).



Schema 4.22 Rh/Et₃N-initiierte Homopolymerisation des oxetanfunktionalisierten Phenylacetylyns **56** (oben) und Copolymerisation mit dem Valin-Monomer **12** (unten).

Die GP-Chromatogramme zeigen die typische, breite Kettenlängenverteilung der Rh/Et₃N-initiierten PPAs (Abbildung 4.44). Im Falle des Homopolymers *poly-56* konnte zudem ein zusätzliches, niedermolekulares Signal bei $t \sim 21$ min detektiert werden. Ob es sich hierbei um unverbrauchtes Monomer oder ein Messartefakt handelte, konnte anhand der Datenlage nicht geklärt werden. Zum Zeitpunkt der hier gemachten Untersuchungen war das Rh/TPV-Initiatorsystem^[141] noch nicht etabliert, weshalb nach dem „klassischen“ Polymerisationsprotokoll gearbeitet wurde.

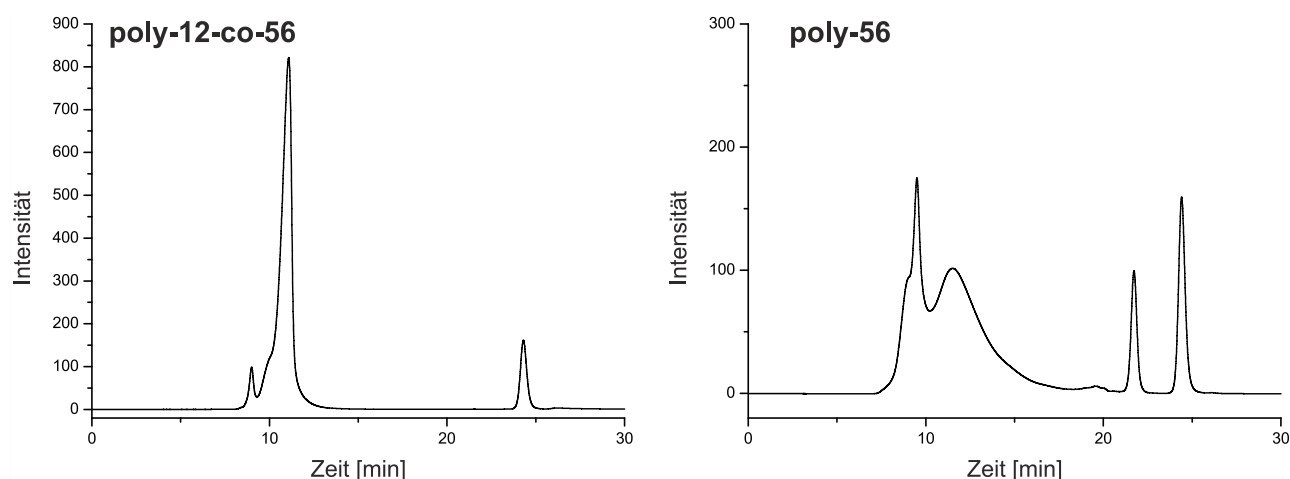


Abbildung 4.44 GP-Chromatogramme PPA-L-ValDec-co-L-ValOxetan *poly-12-co-56* und PPA-L-ValOxetan *poly-56*.

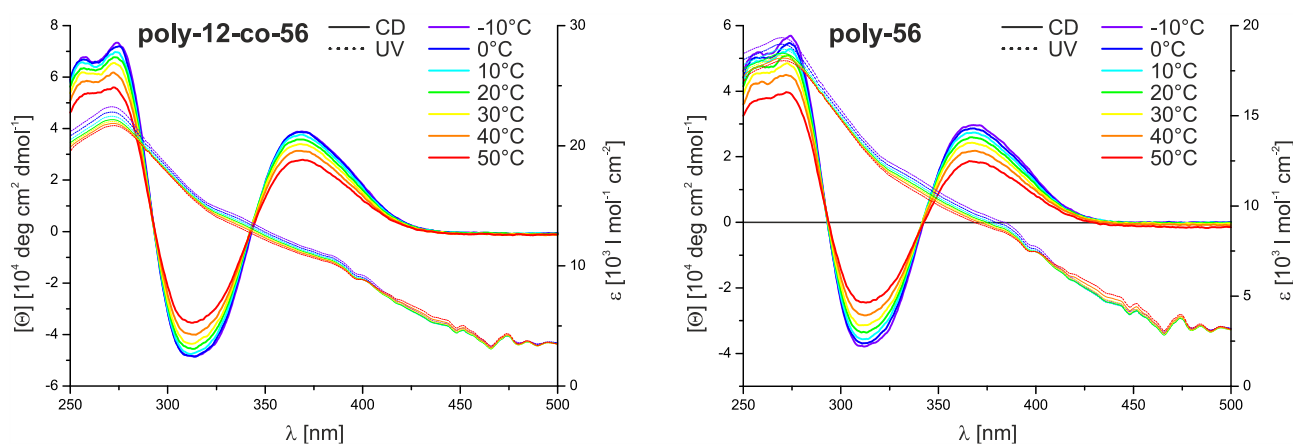


Abbildung 4.45 Temperaturabhängige CD/UV-Spektren PPA-L-ValDec-co-L-ValOxetan *poly-12-co-56* und PPA-L-ValOxetan *poly-56*.

Die CD-Spektren beider Polymere sind hingegen unauffällig im Vergleich zu Spektren Rh/TPV-initiiertter Polymere (Abbildung 4.45). Das Comonomer **56** zeigt keinerlei Einfluss auf Helixgängigkeit oder –stabilität. Beide Spektren weisen auf eine rechtsgängige Helix über den gesamten untersuchten Temperaturbereich hin. Diese Beobachtungen decken sich mit der aus CD-Spektren deduzierten Helixgängigkeit des nativen PPA-L-ValDec *poly-12*.^[49, 50]

4.2.3.3 Versuche zur Quervernetzung

Zur Photoquervernetzung der oxetanfunktionalisierten Poly(phenylacetylene) **poly-56** und **poly-12-co-56** wurde [4-(Octyloxy)phenyl]phenyliodonium-Hexafluoroantimonat **58** eingesetzt (Abbildung 4.46). Das Iodoniumsalz **58** besitzt zwei Absorptionsmaxima im UV-Bereich bei 248 nm und 382 nm.^[189] Besonders das nahe des visuellen Spektralbereichs gelegene Absorptionsmaximum bei 382 nm ist hierbei ein Alleinstellungsmerkmal der Photosäure **58**. Herkömmliche, kommerziell verfügbare Photoinitiatoren absorbieren bei deutlich kurzwelligerem Licht, bei dem auch Poly(phenylacetylene) absorbieren (Bereich von 250 - 400 nm). Durch die Verwendung einer Photosäure und UV-Anregung abseits des PPA-Absorptionsmaximums sollte die UV-Belastung für das Polymer möglichst gering gehalten werden.

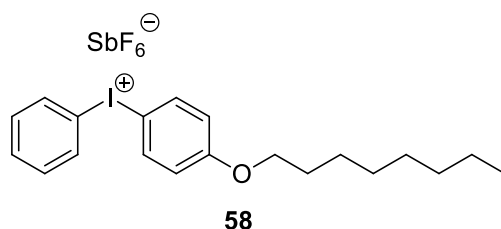


Abbildung 4.46 Zur UV-induzierten Quervernetzung von oxetanfunktionalisierten Poly(phenylacetylenen) eingesetzte Photosäure [(4-Octyloxy)phenyl]phenyliodonium-Hexafluoroantimonat **58**.

Die Quervernetzungsversuche wurden analog zum Bisbenzophenon **52** durchgeführt (vgl. Abbildung 4.41). Allerdings wurde aufgrund der zu erwartenden verbesserten UV-Ausbeute lediglich 2 min belichtet (254 nm/366 nm) und, der hohen Mobilität von Oxetanketten geschuldet, bei lediglich 45°C (3 min) getrocknet. Hierbei konnten gute Quervernetzungsausbeuten %_{QV} sowohl für das Homopolymer **poly-56** (%_{QV} = 41%), als auch das Copolymerisat **poly-12-co-56** (%_{QV} = 36%) erreicht werden (Abbildung 4.47). Der Unterschied im Vernetzungsgrad zwischen Homopolymer und Copolymerisat zeigte sich hierbei als nicht signifikant, weshalb im Folgenden lediglich mit dem Copolymerisat weiter gearbeitet wurde.

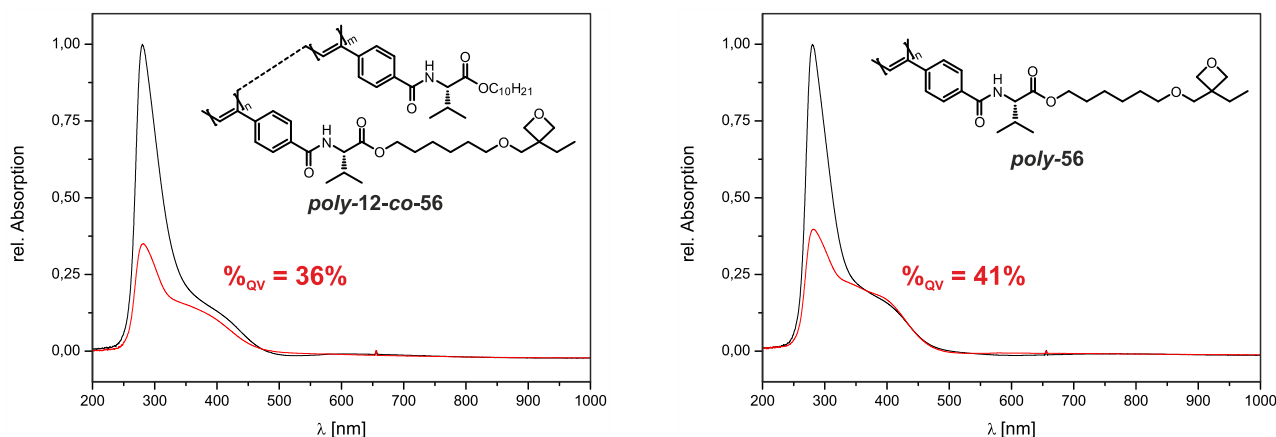


Abbildung 4.47 UV-Spektren der oxetanfunktionalisierten PPAs *poly-12-co-56* (m/n 9:1) und *poly-56* nach Quervernetzung mit der Photosäure **58** (schwarz) und nach einem Spülvorgang mit THF zum Entfernen unvernetzter Polymerketten (rot).

An dieser Stelle wurden keine weiteren Versuche zur Maximierung des Vernetzungsgrades unternommen. Der Nachweis einer erfolgreichen Quervernetzung sollte an dieser Stelle genügen. Da es durchaus fraglich ist, ob die in der Filmvernetzung gewonnenen Erkenntnisse direkt auf die Gelherstellung übertragbar sind, wurde mit der Herstellung von Polymergelen mittels Photoquervernetzung begonnen. Eventuell nötige Optimierungen sollten dann auf der Stufe der Gelsynthese erfolgen.

Zunächst wurde die Quervernetzung in Lösung untersucht. Hierfür wurde in Schnappdeckelgläsern jeweils eine 5 bzw. 10% w/w-Lösung des Copolymers *poly-12-co-56* in THF angesetzt. Es wurde mit hohen Konzentrationen der Photosäure **58** gearbeitet (10%) um eine möglichst hohe Ausbeute der Vernetzungsreaktion zu garantieren. Beide Polymerlösungen wurden nun im Abstand von 30 cm für 25 min dem Licht einer Hg-Dampflampe ($\lambda_{\text{max}} \sim 365 \text{ nm}$, 60% von 765 W) der Firma HERAEUS ausgesetzt. Hierbei wurde durch die Öffnung der Schnappdeckelgläser eingestrahlt, um die UV-Absorption des Glases und damit einhergehende Lichtausbeuteverluste zu umgehen. Im Anschluss wurden die deutlich verdunkelten Lösungen bei Raumtemperatur an Luft getrocknet. Ob eine Vernetzung stattfand, wurde durch Lösungsversuche mit THF überprüft. Für beide Testansätze zeigte sich ein unlösliches Polymergel, was die Methode qualitativ validierte.

Im Folgenden sollten zylindrische Polymergele für den Einsatz als SAG-Medium hergestellt werden. Um sämtliche Einwirkungen von Fremdlicht zu unterbinden, wurde bei der Probenpräparation stets im Dunkeln bzw. im Schein einer Rotlichtlampe gearbeitet. Somit konnte eine Photoreaktion und damit frühzeitig einsetzende Vernetzung während der Homogenisierung ausgeschlossen werden. Die standardmäßig in der vorliegenden Dissertation

verwendeten Borosilikatglasröhrchen absorbieren im UV-Bereich, was eine ineffiziente UV-Belichtung der Polymer/Photoquervernetzer-Lösung zur Folge hätte. Aus diesem Grund wurden im Folgenden Röhrchen definierten Durchmessers aus Quarzglas verwendet, welches von UV-Licht absorptionsfrei passiert werden kann.

Zunächst wurde versucht, die erfolgreiche Vergelung der Vorversuche im Quarzrohr zu wiederholen. Hierfür wurde eine 5% w/w Lösung des Copolymers *poly-12-co-56* in THF inklusive 10% Photosäure **58** im silylierten Quarzglasröhrchen homogenisiert und im Anschluss für 15 min mit der vorher genannten Hg-Lampe bestrahlt. Die verkürzte UV-Bestrahlung wurde hierbei als Konsequenz der deutlichen Lösungsverdunkelung im Vorversuch gewählt. Diese wurde mutmaßlich auf Polymerzersetzungsreaktionen zurück geführt. Die 15-minütige Belichtung führte zwar ebenfalls zu einer Verdunkelung der Lösung, jedoch in geringerem Ausmaß. Nach der UV-Bestrahlung wurde die Probe zur vollständigen Vernetzung der Kettenenden für 4 Tage im Dunkeln bei Raumtemperatur gelagert. Leider konnte kein formstabiler Polymerstick erhalten werden.

Der Grund hierfür lag vermutlich in der unzureichenden Durchdringung der konzentrierten Polymerlösung mit der UV-Strahlung. Zudem können in der Glaswand nahen Polymerschichten die erwähnten Zersetzungsreaktionen auftreten. Es erschien fraglich, ob die UV-Belastung bei gleichzeitiger Vernetzungsausbeute gesenkt werden könnte. Aus diesem Grund und wegen vielversprechender Ergebnisse auf dem Gebiet styrolfunktionalisierter PPAs, wurden die Versuche hierzu abgebrochen.

4.2.4 Quervernetzung styrolfunktionalisierter Poly(phenylacetylene)

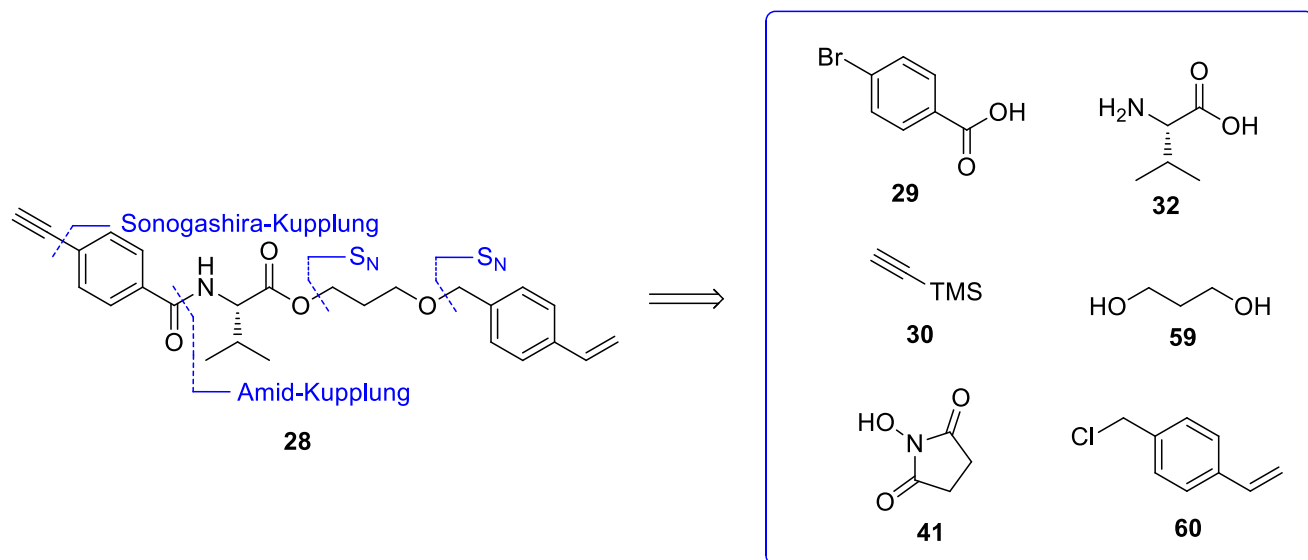
Die Vernetzung styrolfunktionalisierter Poly(phenylacetylene) war bereits in früheren Arbeiten Forschungsgegenstand im AK REGGELIN (vgl. Kapitel 2.4.2.2).^[49] Hier konnten zylindrische Polymersticks erhalten werden, welche vielversprechende Ergebnisse bezüglich der enantiodifferenzierenden Orientierung von IPC lieferten. Eine signifikante Unterscheidung gelang jedoch aufgrund zu kleiner RDCs nicht.

Der Nachteil an der Styrolvernetzung ist die Notwendigkeit hoher Temperaturen, welche das Polymerrückgrat des dynamischen Poly(phenylacetylen)s irreversibel schädigen können. Eine thermische Belastung des Polymers sollte deshalb auf ein Minimum reduziert werden. Weiterhin können durch Kettenstarter wie z.B. AIBN unerwünschte Nebenprodukte oder freie Radikale im Material zurück bleiben, welche die zu erwartende Qualität von NMR-Spektren merkbar verschlechtern würden.

Nichtsdestotrotz haben die zuvor in diesem Kapitel vorgestellten Vernetzungsstrategien nicht zu einer erfolgreichen Herstellung von SAG-Medien auf Poly(phenylacetylen)-Basis geführt. Eine tiefergehende Untersuchung des PPA-Styrol-Systems liegt somit auf der Hand. Ziel ist die Erhöhung der erhaltenen, wenn möglich enantiodifferenzierenden, RDCs auf ein signifikantes Niveau. Als Grundlage der Untersuchungen dienen hierbei die Vorarbeiten von A. KRUPP.^[49]

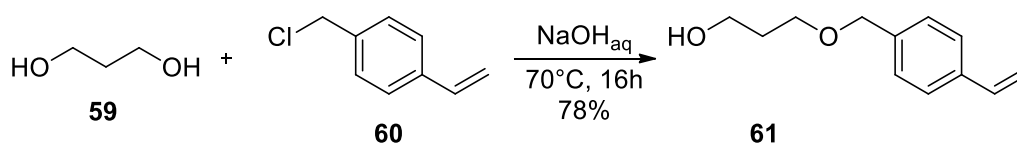
4.2.4.1 Monomersynthese

Die retrosynthetische Zerlegung der Zielverbindung **28** führt – analog zu den bereits vorgestellten Decylestern – auf das Bromid **29**, das TMS-geschützte Acetylen **30** und die Aminosäure **32**. Der statt eines Decylesters verwendete Styrylpropylester wird auf das Diol **59** und das Benzylchlorid **60** zurückgeführt.



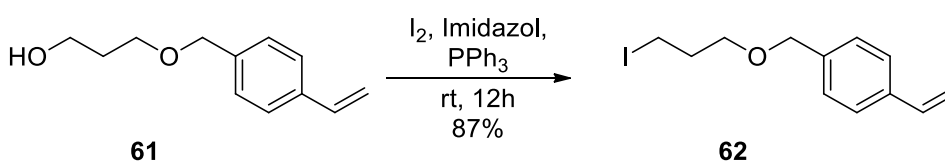
Schema 4.23 Retrosynthese des styrolfunktionalisierten Phenylacetylens **28**.

In Syntheserichtung wird nach einer Literaturvorschrift zunächst *p*-Vinylbenzylchlorid **60** in Gegenwart von Natronlauge mit einem Überschuss Propandiol **59** umgesetzt (Schema 4.23).^[190] Dieser Auftaktschritt erfolgte in Abweichung von der ursprünglichen Syntheseroute,^[49] welche eine Deprotonierung des getrockneten Diols **59** durch Natriumhydrid vorsah. Die nunmehr ohne vorherige Aufreinigung durchführbare Synthese lieferte nach säulenchromatographischer Reinigung das Produkt **61** in guten Ausbeuten.



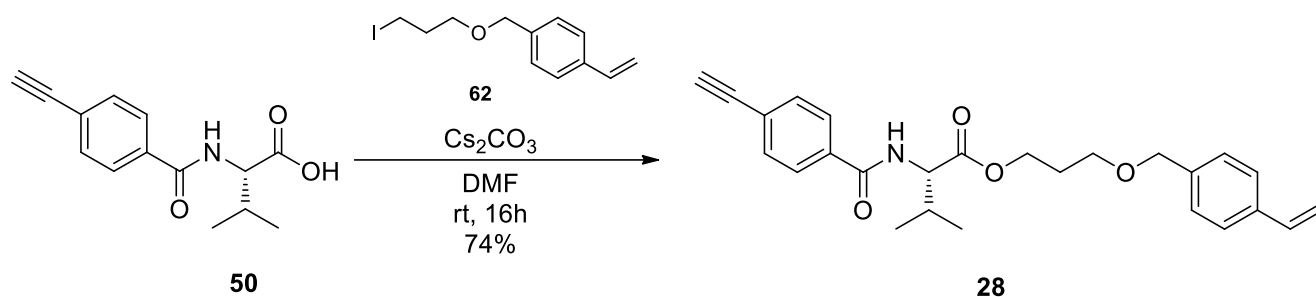
Schema 4.24 Synthese des monofunktionalisierten Propylethers **61**.

Die angeschlossene APPEL-Reaktion lieferte nach säulenchromatographischer Reinigung das Iodid **62** in sehr guten Ausbeuten (Schema 4.25).



Schema 4.25 APPEL-Reaktion zum Iodid **61**.

Die finale Umsetzung zum Monomer **28** erfolgt schließlich aus der Valinkomponente **50** und dem Iodid **62** nach dem bekannten Syntheseprotokoll in DMF mit Cäsiumcarbonat (Schema 4.26). Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Reinigung in guter Ausbeute elementaranalysenrein erhalten.

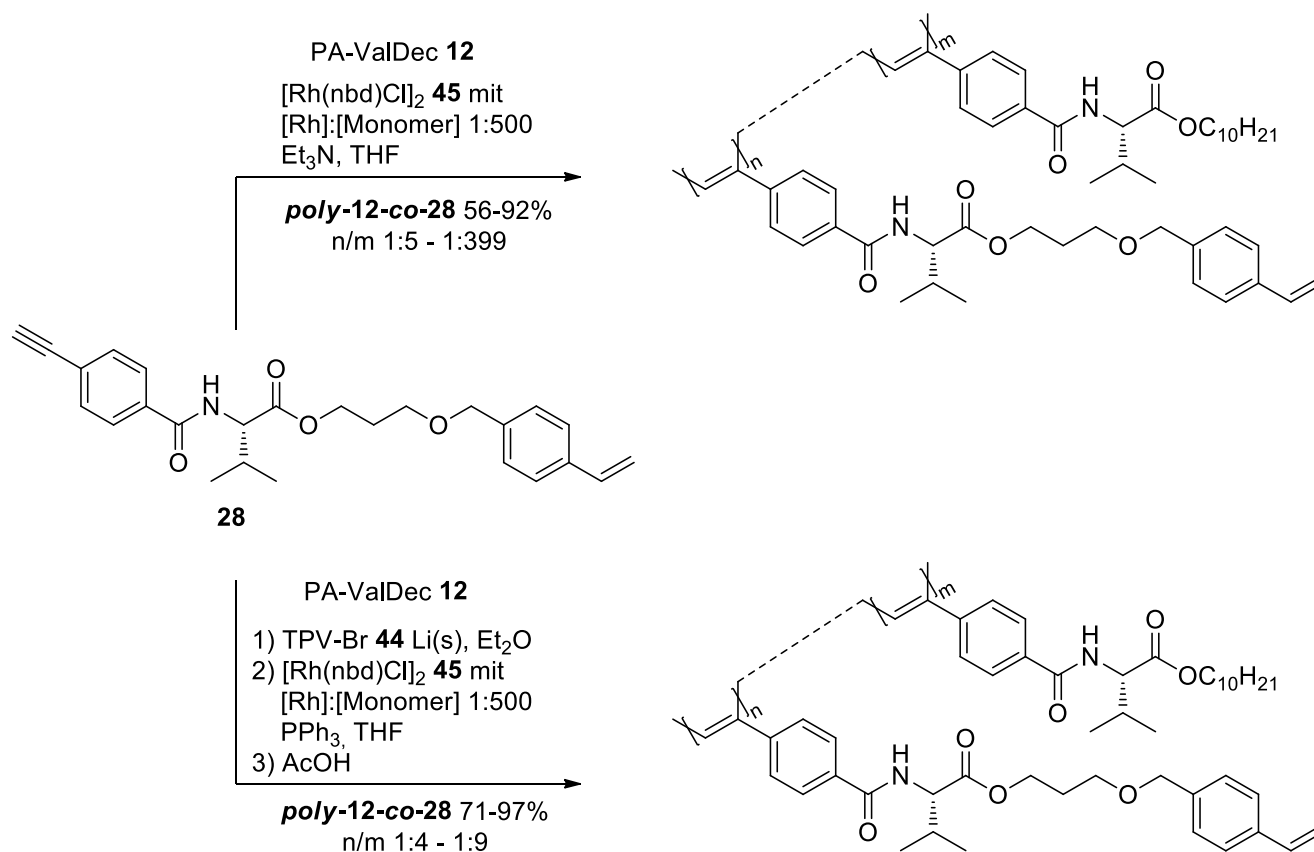


Schema 4.26 Synthese des styrolfunktionalisierten Phenylacetylens **28**.

4.2.4.2 Polymerisation und Charakterisierung des styrolfunktionalisierten Phenylacetyls

Im Laufe der vorliegenden Dissertation sind eine Vielzahl styrolfunktionalisierter Copolymerchargen (>20) hergestellt worden. Hierbei wurde sowohl das Rh/Et₃N-Protokoll als auch, nach erfolgreicher Etablierung, das Rh/TPV-System^[141] verwendet (Schema 4.27). Die Copolymere wurden hierbei jeweils in sehr guten Ausbeuten erhalten, vereinzelte Einbrüche sind auf Verluste während des Aufarbeitungsprozesses zurückzuführen.

Eine detaillierte Betrachtung aller Chargen würde den Umfang dieses Kapitels übersteigen. Es wird deshalb lediglich eine zusammenfassende Gegenüberstellung der erhaltenen Ergebnisse beider Polymerisationsprotokolle anhand ausgewählter Beispiele gezeigt. Die Eigenschaften sämtlicher Copolymere sind im Einzelnen in Kapitel 6.4.6 aufgeführt.



Schema 4.27 Durchgeführte Polymerisationen des styrolfunktionalisierten Copolymers **poly-12-co-28** nach der klassischen Rh/Et₃N-Methode (oben) und dem neu etablierten Rh/TPV-System (unten). Die teilweise geringen Ausbeuten sind auf Verluste während der Aufarbeitung zurückzuführen.

Wie schon bei den hydroxy- und oxetanfunktionalisierten Copolymeren beobachtet werden konnte, hat die Seitenkettenmodifikation des nativen Valin-Monomers **12** keinen Einfluss auf die Helixgangart und -stabilität. Dies kann unabhängig von den Polymerisationsbedingungen anhand sämtlicher aufgenommener CD-Spektren der jeweiligen Chargen verifiziert werden (Abbildung 4.48; Links oben: Rh/Et₃N-Katalyse; links unten: Rh/TPV-Katalyse). Die GPC-Analyse zeigt im Falle der Rh/Et₃N-Katalyse die typisch breiten Signale auf (rechts oben). Im Falle des Rh/TPV-Systems konnten in der Regel enge Kettenlängenverteilungen erzielt werden (rechts unten).

An dieser Stelle sei erwähnt, dass die erhaltenen Copolymerisate zur Vernetzung neigen, selbst bei Aufbewahrung als Lyophilisat in Braunglasflaschen. Aus diesem Grund konnten nicht für alle hergestellten Polymere CD/UV-Spektren und Drehwerte erhalten werden. Sämtliche im Laufe der Dissertation präsentierten Ergebnisse, welche die Enantiodifferenzierung styrolvernetzter SAG-Medien darlegen, sind mit solchen Polymerchargen erzielt worden, die zunächst vollständig charakterisiert werden konnten.

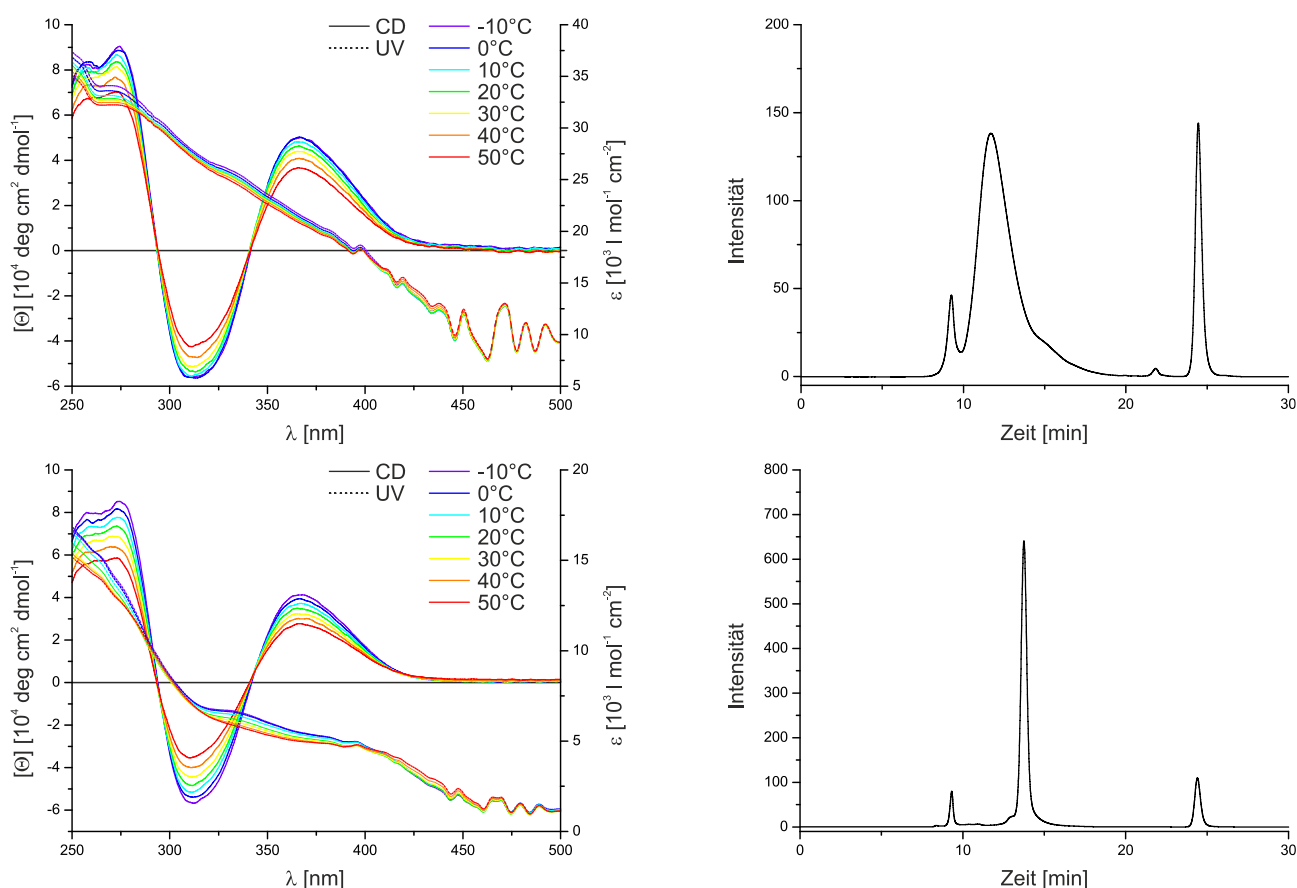


Abbildung 4.48 Exemplarischer Vergleich der CD-Spektren und GP-Chromatogramme zweier Copolymere *poly-12-co-28*. Oben: Rh/Et₃N-Katalyse; unten: Rh/TPV-Katalyse.

4.2.4.3 Etablierung eines Protokolls zur Herstellung zylindrischer Polymergele auf Basis von styrolfunktionalisierten Poly(phenylacetylenen)

Die Untersuchungen zur Herstellung von SAG-Medien auf Basis styrolfunktionalisierter PPAs knüpften direkt an die Ergebnisse aus der Dissertation von A. KRUPP an.^[49] Dort wurden zwei Ansätze verfolgt:

- (1) Direkte Quervernetzung der styrolfunktionalisierten Copolymerseitenketten in THF
- (2) Einbindung der styrolfunktionalisierten Copolymere in eine Styrolmatrix

In beiden Fällen konnten hierbei zylindrische Polymergele erhalten werden. Die nach (1) hergestellten Gele zeigten jedoch Rissbildungen beim Quellen im NMR-Röhrchen. Die in einer Styrol-Matrix vernetzten PPAs (2) konnten zwar erfolgreich gequollen werden, wiesen jedoch keine enantiodifferenzierenden Eigenschaften auf.

Im Hinblick auf enantiodifferenzierende PPA-Gele schien Ansatz (2) demnach nicht zielführend. Durch Optimierung der Herstellungsweise des Ansatzes (1) könnte dieses Ziel jedoch noch erreicht werden. Hierfür sollte die Herangehensweise optimiert werden. In seinen Untersuchungen wählte A. KRUPP folgende Bedingungen:

a) 9-20% styrolfunktionalisiertes Monomer im Copolymer

Unter der Annahme eines statistischen Einbaus im Verhältnis des Monomerfeeds wurde somit jede elfte bis zu jeder fünften Position mit einer quervernetzbaaren Seitenkette besetzt. Dies hat unmittelbaren Einfluss auf den Vernetzungsgrad.

b) 30 mol-% AIBN bezogen auf Styroleinheiten

Dem Lösungsmittel THF wurde der Radikalstarter AIBN (Azodiisobutyronitril) zugesetzt, diese Stammlösung wurde für jede Copolymerzusammensetzung individuell berechnet.

c) Vernetzung an Luft in einem mit Gummistopfen abgedichteten Röhrchen

Nach vorheriger Oberflächenbehandlung der Glasröhrchen mit $\text{SiMe}_2\text{Cl}_2/\text{SiMeCl}_3$ (1:1) wurden die Polymere eingewogen und in der THF/AIBN-Mischung homogenisiert. Die Abriegelung mittels Gummistopfen erfolgte unter atmosphärischen Bedingungen

d) 5 Tage Quervernetzung bei 45°C

Die Röhren, welche die homogenen Polymerlösungen enthalten, wurden aufrecht stehend im Trockenschrank bzw. Ölbad bei definierter Temperatur (45°C) für insgesamt 5 Tage vernetzt

e) Trocknung im Methanol-Gradienten

Nach Zerstörung des Röhrchens mit Hammer und Schraubstock wurde das Gel von groben Glassplittern befreit und in Chloroform gewaschen. Durch schrittweise Erhöhung des Methanol-Anteils im Lösungsmittel wurden die Gele sukzessive getrocknet.

Um die Stabilität der hergestellten Gele zu verbessern, kann an jedem der genannten Punkte angesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden folgende Änderungen unternommen:

a) 0.25 - 20% Styrolanteil im Copolymer

Der Quervernetzungsgrad eines Polymernetzwerks hat vermutlich einen großen Einfluss auf dessen mechanische Eigenschaften. Durch Variation des Styrolkettenanteils über einen breiteren Zusammensetzungsbereich wird der Einfluss dieses Parameters auf die Gelstabilität ausführlich untersucht. Der Maximalanteil styrolfunktionalisierter Monomereinheiten beträgt 20%.^[49] Bei höheren Anteilen kommt es zu Löslichkeitsproblemen während der Aufarbeitung.

b) 3 mg AIBN/ml THF für alle Copolymerzusammensetzungen

Die individuelle Anpassung der AIBN-Konzentration auf spezifische Copolymerzusammensetzungen verkompliziert das Herstellungsverfahren. 30-mol% AIBN entsprechen bei einer Styrolfunktionalisierung von 10% und einer Konzentration von 20% w/w in etwa 2.6 mg/ml THF. Für die hier gemachten Versuche wurde stets eine Konzentration von 3 mg AIBN/ml THF verwendet, dies erlaubte die unkomplizierte parallele Synthese mehrerer Gele verschiedener Zusammensetzungen.

c) Vernetzung in im Vakuum abgeschmolzenen Röhren

Sauerstoff kann radikalische Kettenreaktionen abbrechen, deshalb werden die Röhren mit angesetzten Polymer-AIBN-THF-Mischungen in flüssigem Stickstoff eingefroren und anschließend im Vakuum abgeschmolzen.

d) 3 Tage Quervernetzung bei 60°C

Poly(phenylacetylene) sind temperaturempfindliche Polymere. Die thermische Belastung während der Herstellung muss also minimiert werden. Zwar stellen die hier gewählten Bedingungen eine Erhöhung der Temperatur dar, jedoch liegt diese nur unwesentlich höher und geht dies mit einer Zeitersparnis von 40% einher. Bei erfolgreicher Gelsynthese kann die Dauer eventuell noch weiter reduziert werden. Die Vernetzungstemperatur orientiert sich hierbei an der Literatur^[159] Wie sehr die Helizität eines Poly(phenylacetylen) durch stundenlanges Erhitzen auf 60°C abnimmt, ist in Abbildung 4.49 gezeigt. Hier wurden THF-Lösungen des Homopolymers PPA-ValDec *poly-12* analog zur Herstellungsweise der SAG-Medien für 0, 24, 48 bzw. 72 Stunden bei 60°C gehalten. Anschließend wurden die Lösungen verdünnt und ein CD-Spektrum aufgezeichnet. Die asymptotische Abnahme auf ca. 1/5 des Ursprungswertes zeigt deutlich die Temperaturempfindlichkeit der Poly(phenylacetylene).

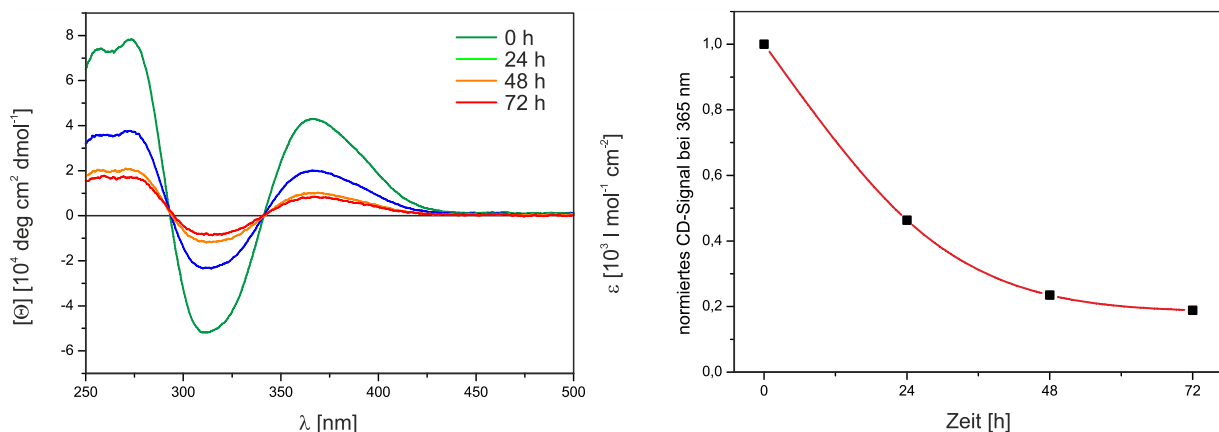


Abbildung 4.49 Links: CD-Spektren von *poly-12* in Abhängigkeit der Dauer einer Behandlung bei 60°C in THF. Rechts: Auftragung der normierten Maximalwerte für den Cotton-Effekt bei $\lambda = 365 \text{ nm}$.

e) Trocknung an Luft

Wie bereits in Abschnitt 4.2.1.3 beschrieben wurde, zeigen in einem Methanol-Gradienten getrocknete PPA-Gele unregelmäßige Verformungen auf. Aus diesem Grund wurden die hergestellten Gele an Luft getrocknet um Rissbildungen durch übermäßige Kontraktion zu vermeiden.

Im Rahmen dieser Variationen sind über 100 Versuche zur erfolgreichen Synthese quellstabiler Polymergele auf Basis styrolfunktionalisierter PPAs unternommen worden. Im Folgenden soll anhand ausgewählter Beispiele der logische Fortgang auf dem Gebiet styrolvernetzter PPA-SAG-Medien präsentiert werden. In Tabelle 4.6 sind die relevanten Parameter der hierbei unternommenen Versuche dokumentiert. Eine Übersicht aller hergestellten Gele inklusive genauer Einwaagen etc. findet sich im Experimentalteil in Tabelle 6.15.

Tabelle 4.6 Auswahl der unternommenen Versuche zur Herstellung von SAG-Medien auf Basis styrolfunktionalisierter PPAs. Sämtliche Vernetzungen wurden in silylierten, nach Befüllung abgeschmolzenen Glasröhrchen bei einer Vernetzungstemperatur von 60°C und einer Konzentration von 3 mg AIBN pro ml THF unternommen.

#	# ^[a]	Ø _{Rohr} [mm]	C _{PPA} [%w/w]	%Styrol ^[b]	%Styrol- Matrix ^[c]	t _{QV} ^[d]	Ø _{Stick} [mm]	Quellverhalten
1	1	5	25.0	4.0	-	3d	< 4	nicht quellstabil
2	5	5	15.0	1.0	-	3d	< 4	unzureichend vernetzt
3	6	5	25.0	0.75	-	3d	< 4	unzureichend vernetzt
4	10	5	24.9	0.25	-	3d	< 4	unzureichend vernetzt
5	13	5	14.9	4.0	-	3d	< 4	nicht quellstabil
6	14	5	29.6	4.0	-	3d	< 4	nicht quellstabil
7	16	5	14.9	2.0	-	3d	< 4	nicht quellstabil
8	21	4	30.0	11.8	-	3d	< 4	mäßig stabil
9	22	4	30.0	9.1	-	3d	< 4	mäßig stabil
10	23	4	30.0	16.0	-	3d	< 4	mäßig stabil
11	24	4	30.0	14.0	-	3d	< 4	mäßig stabil
12	27	6	20.0	16.0	-	3d	< 4	mäßig stabil
13	38	5	30.0	12.0	-	1d	< 4	mäßig stabil
14	39	5	25.0	12.0	-	1d	< 4	mäßig stabil
15	42	4	25.0	10.0	50	1d	3.1	über Monate stabil
16	46	4	24.8	12.0	50	1d	3.1	über Monate stabil
17	50	4	24.9	14.0	50	1d	3.1	über Monate stabil
18	54	4	25.0	16.0	50	1d	3.0	über Monate stabil
19	58	4	25.0	18.0	50	1d	3.1	über Monate stabil
20	62	4	24.9	20.0	50	1d	3.1	über Monate stabil

[a] Nummerierung nach Tabelle 6.15 [b] Prozentualer Anteil styrolfunktionalisierter Seitenketten aus der Zusammensetzung des Monomerfeeds [c] Anteil Styrol im Lösungsmittelgemisch [d] Dauer der Quervernetzung bei 60°C im Trockenschrank

Zunächst gelang die erfolgreiche Synthese eines PPA-Gels ausgehend von einem 4% Styrol-Copolymer (**Eintrag 1**). Zur Überprüfung der Trocknungsvariante wurde das synthetisierte Gel halbiert, die Hälften werden an Luft bzw. mit einem Methanol-Gradienten getrocknet. Anschließend wurden diese in NMR-Röhrchen eingebracht und mit CDCl_3 überschichtet. Zwar wiesen beide Gele nach einigen Tagen Risse auf, jedoch zeigten sich diese im Falle des luftgetrockneten Gels erst später und weniger stark ausgeprägt. Dies wurde als Bestätigung des alternativen Trocknungsverfahrens angesehen.

Eine mögliche Ursache des Reißens beim Quellvorgang könnte ein zu hoher Vernetzungsgrad sein. Es erscheint plausibel, dass weniger stark vernetzte Gele flexibler auf uniaxiale Verstreckungen reagieren. Aus diesem Grund wurden Reaktionsansätze mit 1.0, 0.75 bzw. 0.25% Styrolanteil untersucht. In keinem Fall konnten jedoch formstabile Gele erhalten werden (**Eintrag 2-4**). Der minimale Styrolanteil im Copolymer der zur erfolgreichen Vernetzung führt, wurde auf 2.0% bestimmt (**Eintrag 7**).

Eine Veränderung der Polymerkonzentration auf 14.9 bzw. 29.6% w/w bei relativ niedrigen Comonomeranteilen ergab zwar formstabile Gele, jedoch rissen auch diese in CDCl_3 im NMR-Röhrchen (**Eintrag 5-7**). Die Verringerung des Styrolmonomer-Anteils im Copolymer schien demnach keine Verbesserung der Geleigenschaften bezüglich der Quellstabilität zu bringen. Deshalb wurden im Folgenden höhere Anteile quervernetzbarer Monomers im Copolymer verwendet.

In der Tat zeigte die Erhöhung des Anteils quervernetzbarer Funktionalitäten (9.1 – 16.0%) die erhoffte Verbesserung der Quelleigenschaften. Es wurden Gele erhalten, die deutlich länger stabil waren als bislang, sowohl aus einer 30% w/w-Polymerlösung (**Eintrag 8-11**) als auch bei einer Konzentration von 20% w/w (**Eintrag 12**). Jedoch waren die erhaltenen Gele immer noch nicht ausreichend lange stabil um den äquilibrierten Zustand hinsichtlich ihrer NMR-Eigenschaften zu erreichen.

Poly(phenylacetylene) sind als dynamische Polymerklasse empfindlich gegenüber hohen Temperaturen und können bei zu langer thermischer Belastung irreversibel geschädigt werden. Es erschien möglich, dass die dreitägige Vernetzung bei 60°C die PPA-Helices irreparabel zerstört, was sich negativ auf die Quelleigenschaften auswirkt. Um die thermische Belastung der PPAs möglichst gering zu halten, wurde die Vernetzungsdauer im Folgenden auf einen Tag reduziert. Hierbei konnten Polymergele mit gleichen Eigenschaften wie bei dreitägiger Reaktionsdauer erhalten werden (**Eintrag 13, 14**). Leider zeigten diese keine verbesserten Quelleigenschaften.

Das Vernetzungsprotokoll zur Herstellung quervernetzter Gele auf Basis styrolfunktionalisierter PPAs konnte ausgehend von den Vorarbeiten von A. KRUPP verbessert werden. Die hergestellten Gele zeigten eine erhöhte Quellstabilität, jedoch rissen alle Proben bevor der Gleichgewichtszustand erreicht wurde.

Offenbar sind jedoch die in einer reinen PS-Matrix eingebundenen PPA-Gele quellstabil (Ansatz (2)^[49]). Die enantiodifferenzierenden Eigenschaften des nativen PPA-L-ValDec *poly-12* konnten jedoch nicht auf diese Art Gele übertragen werden.^[49] Dies könnte an einer zu starken Verdünnung der helikalen Polymere im achiralen PS-Netzwerk begründet liegen. Gelänge es den Anteil der Poly(phenylacetylene) im Polystyrol zu erhöhen, so könnte der enantiodiskriminierende Effekt des helikal-chiralen PPAs mit den quellstabilen Eigenschaften der PS-Matrix kombiniert werden. Die Löslichkeit des PPAs in Styrol wurde im Rahmen der Vorarbeiten von A. KRUPP bereits maximal ausgereizt. Eine erhöhte PPA-Konzentration in einer PS-Matrix konnte deswegen nur durch Verwendung von THF/Styrol-Lösungsmittelgemischen erzielt werden.

In der Tat konnten durch die Verwendung von Styrol als Additiv (THF/Styrol 50:50) perfekt zylindrische, über mehrere Monate quellstabile Gele erhalten werden. Dies galt für einen Comonomeranteil von 10-20%, in 25% w/w Polymerlösungen (**Eintrag 15-20**). An dieser Stelle sei vorweggenommen, dass die hier erhaltenen Gele enantiodifferenzierende Eigenschaften aufweisen. Durch die formgebende PS-Matrix konnten nun auch exakte Durchmesser angegeben werden, diese betrugen 3.0 - 3.1 mm. Bislang konnte aufgrund unzureichender zylindrischer Form lediglich die Unterscheidung zwischen < 4 mm und > 4 mm getroffen werden, abhängig davon, ob das Gel in ein Standard-NMR-Röhrchen (Innendurchmesser 4 mm) eingebracht werden konnte. Dieser Umstand ermöglicht nun die Durchmesseroptimierung der herzustellenden Gele. Es liegt auf der Hand, dass die induzierte Anisotropie im SAG-Medium umso höher ist, je größer der Anteil am Quellvorgang uniaxialer Natur ist. Die stärkste Orientierung ist, bei sonst gleichen Gelparametern, für Polymergele zu erwarten, deren Durchmesser möglichst nahe an den Innendurchmesser des NMR-Röhrchens reicht.

4.2.4.4 Durchmesseroptimierung von SAG-Medien durch Quervernetzung in THF mit Styrol als Additiv

Im folgenden Kapitel soll der Einfluss diverser Parameter auf den Durchmesser der erhaltenen Gele untersucht werden. Es werden folgende Parameter untersucht:

- **Copolymerzusammensetzung:** Es wurden ausschließlich statistische Copolymere verwendet. Deren prozentualer Anteil an quervernetzbaaren Funktionen ergibt sich – mangels einer geeigneten Polymeranalytik – aus dem eingesetzten Monomerfeed. Ursprünglich sollte ein Bereich von 10-20%, unterteilt in 2%-Schritte, untersucht werden. Die Chargen der Copolymerzusammensetzungen 14% und 20% vernetzten jedoch nach kurzer Zeit im aufgearbeiteten Festkörper. Die Untersuchungen wurden mit den übrigen Copolymeren durchgeführt.
- **Styrolmatrix (auch Matrix, Matrixgehalt):** Im Zuge der Herstellung quellstabiler Kompositgele wird Styrol als Additiv eingesetzt. Die angegebene Menge (25, 50 oder 75%) bezieht sich jeweils auf das eingesetzte Volumen im Verhältnis zu THF (1:3, 1:1, 3:1) in der Syntheselösung. Der angegebene Zahlenwert bedeutet *nicht* dass 25, 50 bzw. 75% des Gels aus Polystyrol bestehen
- **Polymerkonzentration:** Gewichtsprozentige Konzentration der funktionalisierten Copolymere im THF/Styrol-Gemisch
- **AIBN-Konzentration:** Menge des eingesetzten Radikalstarters

Die verwendeten Parameter und die daraus resultierenden Geldurchmesser sind in Tabelle 4.7 aufgeführt. Eine detaillierte Auflistung aller Einwaagen etc. findet sich in Tabelle 6.15. Zur Verdeutlichung ist jeweils der Parameter markiert, dessen Einfluss auf den Geldurchmesser untersucht wurde. Den sicherlich größten Einfluss auf den erhaltenen Geldurchmesser hat der Durchmesser des für die Synthese verwendeten Röhrchens. Um die Auswirkung der übrigen Parameter hiervon isoliert zu betrachten, wurde für sämtliche Versuche ein Rohrrinnendurchmesser von 4 mm gewählt.

Bislang wurden die Röhrchen vor der Quervernetzung im Vakuum abgeschmolzen. Dabei kam es des Öfteren zum Platzen der Probenröhrchen. Um möglichst alle Ansätze erfolgreich zur Vernetzung zu bringen, wurde versucht die Quervernetzungsreaktion an Luft durchzuführen.

Zum Vergleich wurden die in Kapitel 4.2.4.3 beschriebenen Versuche (Tabelle 4.6, Eintrag 15-20) wiederholt. Die aus einem mit Gummistopfen und Klebefilm verschlossenen Röhrchen stammenden Polymergele wiesen hierbei den gleichen Durchmesser auf (**Eintrag 1-5**). Spätere NMR-Untersuchungen zeigten zudem gleiche Orientierungseigenschaften.

Tabelle 4.7 Durchmesseroptimierung von SAG-Medien auf Basis styrolfunktionalisierter PPAs mit Styrol als Additiv. Sämtliche Vernetzungen wurden in silylierten, nach Befüllung mit einem Gummistopfen verschlossenen Röhrchen bei einer Vernetzungstemperatur von 60°C und einer Konzentration von 3 mg AIBN pro ml THF durchgeführt.

#	# ^[a]	Ø _{Rohr} [mm]	c _{PPA} [%w/w]	%Styrol ^[b]	%Styrol-Matrix ^[c]	[AIBN] [mg/g]	t _{QV} ^[d]	Ø _{Stick} [mm]
1	41	4	25.0	10.0	50	3	1d	3.2
2	45	4	25.1	12.0	50	3	1d	3.1
3	49	4	25.0	14.0	50	3	1d	3.0
4	53	4	25.0	16.0	50	3	1d	3.1
5	57	4	25.0	18.0	50	3	1d	3.1
6	61	4	25.0	20.0	50	3	1d	3.2
7	66	4	24.9	16.0	25	3	1d	2.7
8	67	4	25.1	16.0	75	3	1d	3.5
9	68	4	22.5	16.0	25	3	1d	2.7
10	69	4	17.5	16.0	25	3	1d	2.4
11	70	4	15.0	16.0	25	3	1d	2.3
12	71	4	22.5	16.0	50	3	1d	2.9
13	72	4	17.5	16.0	50	3	1d	2.9
14	73	4	15.0	16.0	50	3	1d	2.9
15	74	4	22.5	16.0	75	3	1d	3.5
16	75	4	17.5	16.0	75	3	1d	3.4
17	76	4	15.0	16.0	75	3	1d	3.4
18	77	4	25.0	16.0	50	0	1d	<4
19	78	4	25.0	16.0	50	3	1d	3.1
20	79	4	25.0	16.0	50	6	1d	3.1

[a] Nummerierung nach Tabelle 6.15 [b] Prozentualer Anteil styrolfunktionalisierter Seitenketten aus der Zusammensetzung des Monomerfeeds [c] Anteil Styrol im Lösungsmittelgemisch [d] Dauer der Quervernetzung bei 60°C im Trockenschrank

Zunächst wurde der Einfluss des Anteils an quervernetzbarem Monomer auf den Durchmesser der erhaltenen PPA-Gele untersucht (Abbildung 4.50a). Hierfür wurden Styrolmonomeranteile von 10-20% eingesetzt (**Eintrag 1-6**). Bei der Verwendung von 25% w/w Copolymerlösungen in einer 50%igen Styrolmatrix konnte hierbei kein merklicher

Unterschied beobachtet werden. Die gemessenen Abweichungen bewegen sich im Bereich von ± 0.1 mm und sind auf den Fehler in den verwendeten Glasröhrchen zurückzuführen. Die angegebenen Durchmesser sind als Mittelwerte zu verstehen.

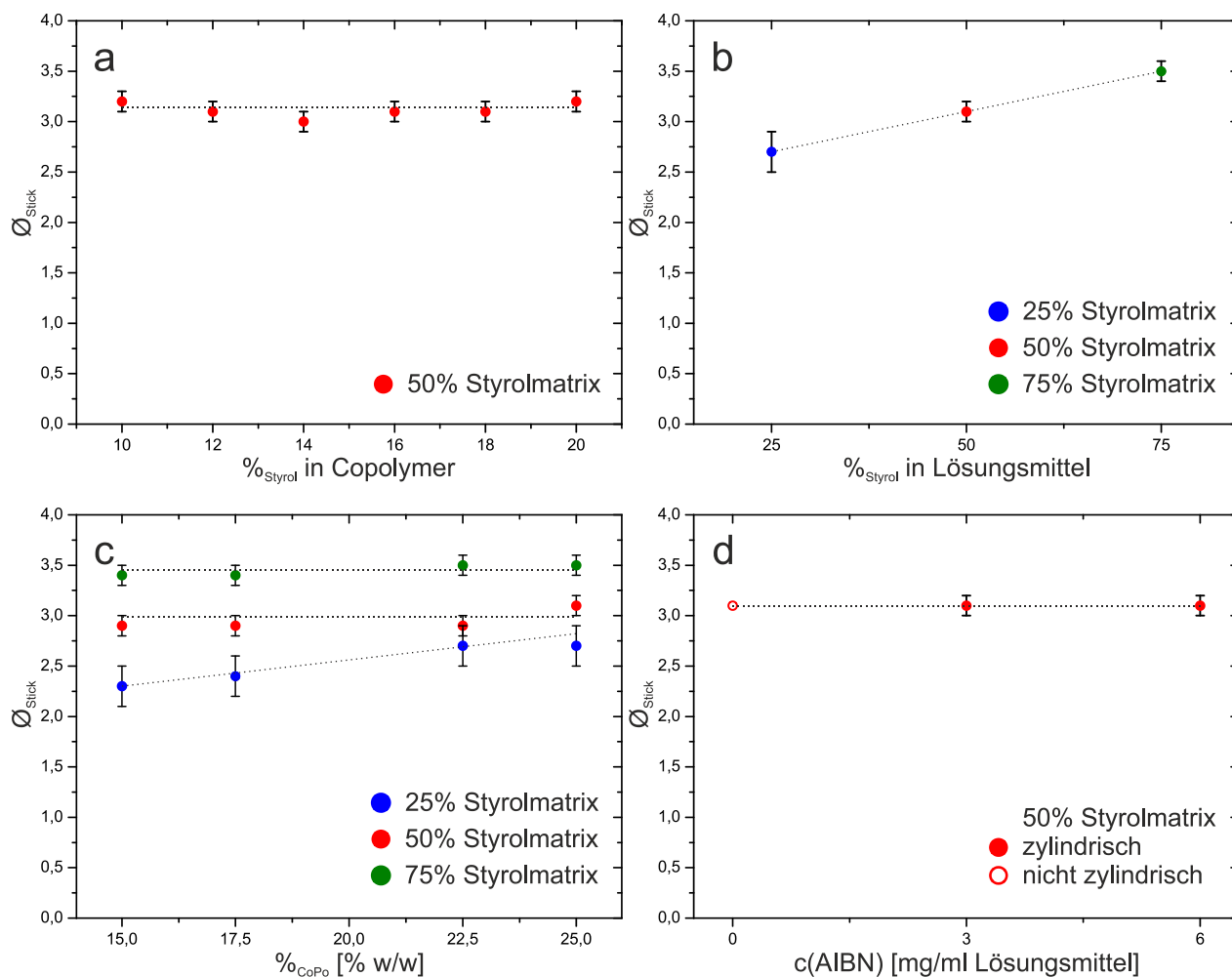


Abbildung 4.50 Abhängigkeit des Geldurchmessers von vier untersuchten Parametern. a: Anteil des quervernetzbaren Monomers im Copolymer. b: Styrolanteil im Lösungsmittelgemisch mit THF. c: Gewichtskonzentration des PPAs in der Reaktionslösung. d: Konzentration des Radikalstarters AIBN.

Wie zu erwarten wirkt sich der Anteil an Styrol im Lösungsmittelgemisch mit THF stark auf den erhaltenen Geldurchmesser aus (Abbildung 4.50b). Bei einer Styrolmatrix von 25% (THF/Styrol 3:1) ergibt sich eine Reduzierung von Rohr- zu Geldurchmesser auf 67,5% (Eintrag 7). Findet eine 75%ige Styrolmatrix Verwendung, so reduziert sich der Durchmesser lediglich auf 87,5% (Eintrag 8). Bei der Verwendung der 50%igen Matrix waren es 77,5% bei ansonsten unveränderten Parametern.

Ein minimaler Einfluss der Copolymerkonzentration auf den Geldurchmesser konnte nur bei Verwendung der 25%igen Styrolmatrix beobachtet werden (Abbildung 4.50c). Der

Durchmesser nahm mit der verwendeten Polymerkonzentration ab (**Eintrag 9-11**). Bei höheren Styrolanteilen im Gel (50% bzw. 75%) fand sich kein Einfluss der Polymerkonzentration auf den Geldurchmesser (**Eintrag 12-17**).

Schließlich wurde der Einfluss der AIBN-Konzentration auf die Eigenschaften der erhaltenen Polymergele untersucht (Abbildung 4.50d). Hierbei wurde weniger ein Effekt auf den Durchmesser erwartet. Vielmehr sollte untersucht werden, ob ein Kettenstarter für die erfolgreiche Vernetzung nötig ist. Im Hinblick auf die später folgenden NMR-Untersuchungen wäre eine AIBN-freie Synthese wünschenswert, da zurückbleibende Reste oder im Gel vorhandene Radikale die Qualität der erhaltenen Spektren mindern könnten. Zwar wurde ein vernetztes Gel erhalten, jedoch wies dies keine zylindrische Form mehr auf (**Eintrag 18**). Eine systematische Durchmesseroptimierung wäre auf diesem Wege leider nicht möglich. Wie zu erwarten zeigten die Gele bei Verwendung der doppelten Menge AIBN (**Eintrag 20**) den gleichen Durchmesser im Vergleich zur standardmäßig eingesetzten Konzentration (**Eintrag 19**). Im Zuge der NMR-Untersuchungen sollte ermittelt werden, ob dies einen Einfluss auf die Orientierungseigenschaften ausübt.

Zusammengefasst zeigte also lediglich die Veränderung der Styrolmatrix einen Einfluss auf den erhaltenen Geldurchmesser. Lediglich bei Verwendung einer 25%igen Matrix konnten leichte Abhängigkeiten des Durchmessers von der verwendeten Polymerkonzentration festgestellt werden. Diese Tatsache erleichtert das weitere Vorgehen hinsichtlich einer Durchmessermaximierung erheblich. Wie bereits erläutert, bestand das Ziel der Untersuchungen in der Herstellung von Gelen mit einem Durchmesser knapp unterhalb 4 mm. Den maßgeblichsten Einfluss auf den Geldurchmesser besitzt der Durchmesser des verwendeten Syntheseröhrchens. Anhand der vorgestellten Ergebnisse wurde schließlich durch Extrapolation solche Rohrdurchmesser gewählt, dass Gele mit einem Durchmesser von ~ 3.5 mm erhalten werden. Diese werden in Kapitel 4.2.5.3 vorgestellt.

4.2.5 NMR-Teil B: Helikal-chirale SAG-Medien

Im folgenden Kapitel sollen nun die PPA-Gele hinsichtlich ihrer NMR-Eigenschaften untersucht werden. Der Einfluss des verwendeten Lösungsmittels und der Gelparameter (CoPo-Zusammensetzung, Styrolmatrix, CoPo- und AIBN-Konzentration) auf Spektrenqualität, Orientierungsstärke und Enantiodifferenzierung wurden untersucht. Schlussendlich sollten hieraus optimierte Gele für den Einsatz als SAG-Medium entwickelt werden.

Die Nummerierung der NMR-Proben erfolgt nach dem Schema SAG-##, wobei diese sich auf Tabelle 6.17 bezieht.

4.2.5.1 Lösungsmittelleffekte

Das native PPA-L-ValDec *poly-12* bildet flüssigkristalline Phasen in Chloroform und – bei tiefen Temperaturen - THF aus. Es lag daher nahe, die deuterierten Varianten dieser Lösungsmittel als Quellmittel für die hergestellten Polymergele zu verwenden. Hierbei konnten drastische Unterschiede bezüglich der Einstellung des Äquilibriumszustands beobachtet werden (Abbildung 4.51).

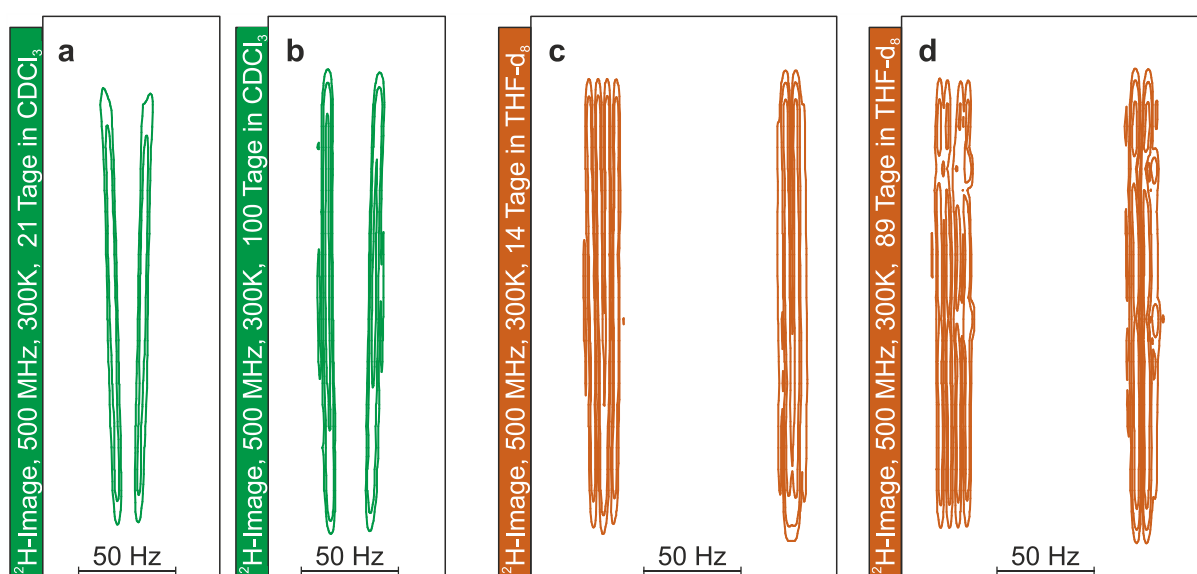


Abbildung 4.51 ^2H -Images (76 MHz, 300K) eines PPA-Styrol-SAG-Mediums (10% Styrolfunktionalisierung, 50% Styrolmatrix, 25% w/w, 3 mg AIBN) in a) CDCl_3 nach 21 Tagen, b) nach 100 Tagen (grün, SAG-18) und c) THF-d_8 nach 14 Tagen, d) nach 89 Tagen (orange, SAG-10). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.

Es zeigte sich, dass die Gele in CDCl_3 deutlich langsamer quellen als in THF-d_8 . Während das ^2H -Signal des CDCl_3 entlang der z -Komponente des Magnetfelds B_0 selbst nach 100 Tagen Quellzeit noch Inhomogenitäten aufweist (**b**), zeigt das selbe Gel in THF-d_8 bereits nach 2 Wochen einen homogenen Splittingverlauf (**c**). Dieser Zustand ist über Monate hinweg stabil (**d**). Im Hinblick auf die vergehende Zeitspanne zwischen Probenpräparation und NMR-Messung erwies sich THF als das bessere Lösungsmittel.

Die Verwendung von THF-d_8 erschien zudem aufgrund der prochiralen Deuterium-Positionen im Molekül als sinnvoll, da das Kopplungsmuster Aufschlüsse über die Umgebung gibt. Die im achiralen Umfeld enantiotopen Deuteronen werden im chiralen Umfeld diastereotop, was eine zusätzliche Aufspaltung des aufgrund der Quadrupolwechselwirkung $\Delta\nu_Q$ ohnehin schon gespaltenen Signals nach sich zieht (Abbildung 4.52). THF-d_8 kann quasi als Sonde für den chiralen Charakter eines Orientierungsmediums dienen. Wie im ^2H -Image des gequollenen Gels deutlich erkennbar ist, liegt ein solcher Fall in den hier untersuchten SAG-Medien vor. Die Angabe von $\Delta\nu_Q$ für THF-d_8 bezieht sich im Folgenden stets auf die Tieffeldsignale.

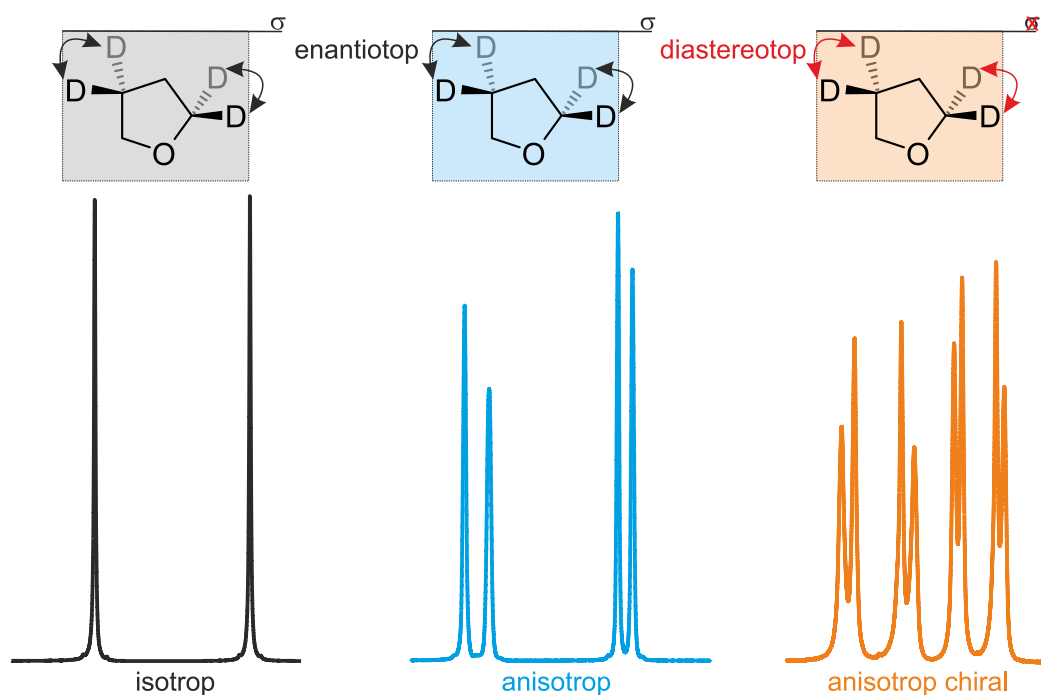


Abbildung 4.52 Der prochirale Charakter der enantiotopen ^2H -Positionen kann als chirale Sonde für Alignment-Gele verwendet werden. In chiraler, anisotroper Umgebung werden die durch Quadrupolaufspaltung gebildeten Dubletts weiter aufgespalten. Abbildung modifiziert nach Literatur.^[49]

Von nicht minderer Wichtigkeit ist die Größenordnung der erhaltenen RDCs, sowie die Güte der linearen Korrelation mit den via SVD-Analyse zurückgerechneten, theoretischen Kopplungen. Aus diesem Grund wurden die zuvor gezeigten Gele einer heterochiralen RDC-Analyse mit IPC unterzogen (Abbildung 4.53). Für beide Enantiomere konnten RDCs bis 10 Hz erhalten werden, wenn auch die Kopplungen in THF leicht größer waren.

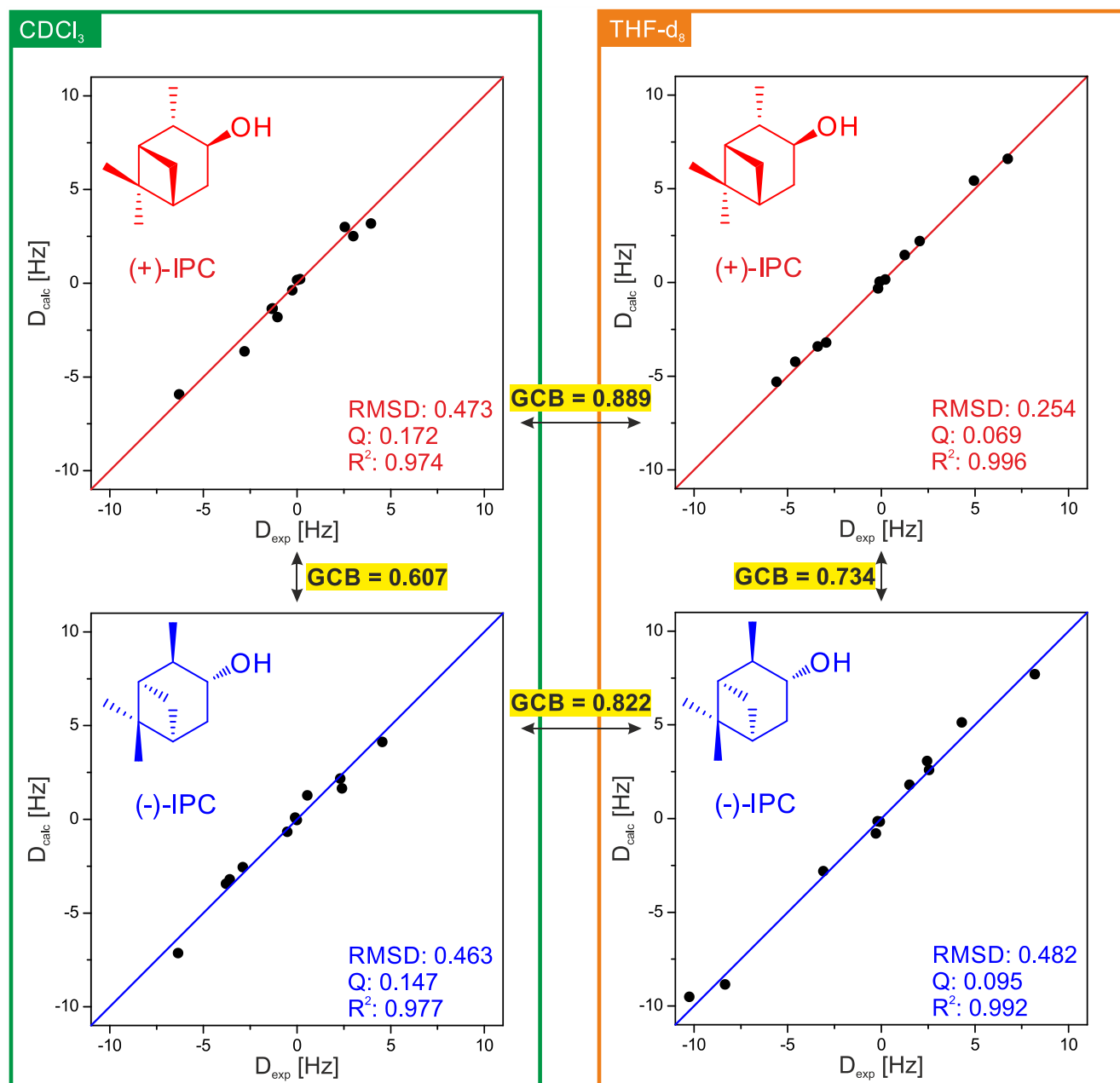


Abbildung 4.53 Korrelation experimentell bestimmter RDCs für die Enantiomere des IPCs (rot: (+)-IPC, blau: (-)-IPC) gegen die via SVD-Analyse zurückgerechneten Kopplungen in Abhängigkeit des Lösungsmittels. Rechts oben: rot, SAG-11, THF-d_8 , $\Delta\nu_Q = 8$ Hz; rechts unten: blau, SAG-10, THF-d_8 , $\Delta\nu_Q = 10$ Hz; links oben: rot, SAG-19, CDCl_3 , $\Delta\nu_Q = 29$ Hz; links unten: blau, SAG-18, CDCl_3 , $\Delta\nu_Q = 36$ Hz. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.

Die linearen Regressionsparameter zeigen eine sehr gute Korrelation der experimentellen Daten mit den zurückgerechneten RDCs für THF. Im Falle des Chloroforms ist die Korrelation zwar zufriedenstellend, jedoch deutlich schlechter. Dies zeigt sich vor allem am größeren Q-Faktor, der die Standardabweichung in Relation zum Mittelwert setzt (vgl. Kapitel 2.3.2). Der heterochirale Tensorenvergleich zeigt für THF eine deutliche Enantiodifferenzierung mit einem GCB = 0.734. Im Fall von CDCl_3 konnte sogar eine GCB = 0.607 erhalten werden, was auf eine stärkere Diskriminierung hinweist. Zieht man jedoch die schlechtere lineare Korrelation mit in Betracht, so muss diese verbesserte Enantiodifferenzierung mit Vorsicht bewertet werden.

Aufgrund der schnelleren Äquilibrierung, dem chiralen Sondencharakter der potentiell diastereotopen Deuteronen und der sehr guten linearen Korrelation im Vergleich experimenteller und theoretischer RDCs fiel die Wahl des Lösungsmittels im weiteren Verlauf auf THF- d_8 . Wie der homochirale Intersolvens-Vergleich zwischen THF- d_8 und CDCl_3 jedoch zeigt, werden auch die einzelnen Enantiomere unterschiedlich orientiert (GCB = 0.889 für (+)-IPC, GCB = 0.822 für (-)-IPC). Bei weiteren Verbesserungen der untersuchten SAG-Medien, insbesondere was die Größenordnung der RDCs und die damit verbundene geringere Fehleranfälligkeit bei der Kopplungsbestimmung angeht, stellt ein einfacher Lösungsmittelwechsel eine Option zum Erhalt orthogonaler Tensoren dar. Dies ist im Hinblick auf die bereits angesprochenen *model-free*-Analysen besonders interessant.

4.2.5.2 Untersuchung des Parametereinflusses auf die RDC-Analyse

Die in Kapitel 4.2.4.4 hinsichtlich ihres Einflusses auf den Geldurchmesser untersuchten Parameter sollten im folgenden Abschnitt im Hinblick auf die erhaltenen RDCs untersucht werden. Hierbei wurden die Abhängigkeiten der RDC-Größenordnungen durch systematische Variation von Copolymerzusammensetzung, Styrolmatrixgehalt, Copolymer- und schließlich AIBN-Konzentration untersucht. Hierbei wurden stets Gele ähnlichen Durchmessers verwendet.

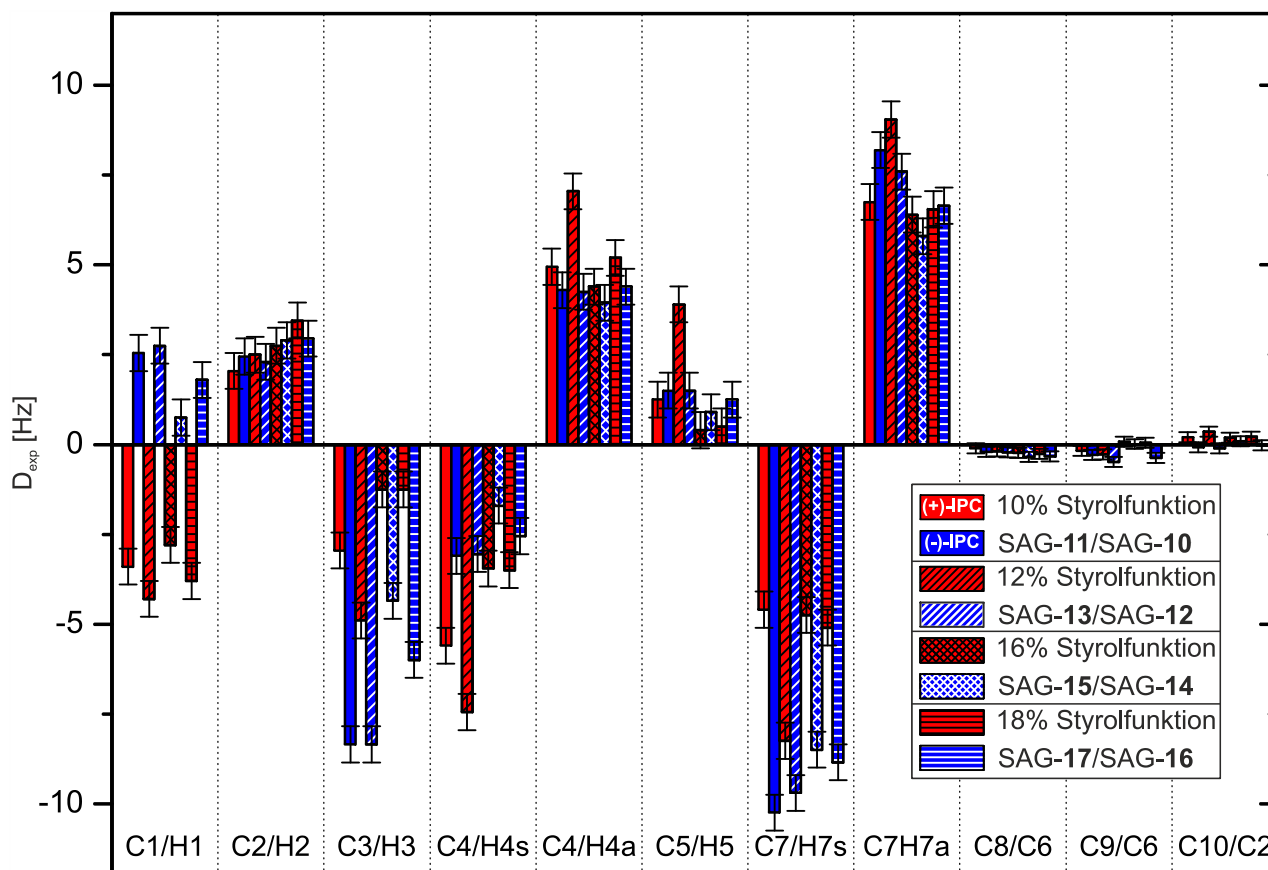


Abbildung 4.54 RDC-Balkendiagramm von IPC in PPA-SAG-Medien in Abhängigkeit der quervernetzbaaren Styrolfunktionalitäten im Copolymer (rot: +IPC, blau: -IPC). Gelparameter: 50% Styrolmatrix, 25% w/w, 3 mg AIBN/ g Lösungsmittel, Geldurchmesser ca. 3.1 cm. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.

Tabelle 4.8 Kopplungen (in Hz) der beiden IPC-Enantiomere in PPA-SAG-Medien in Abhängigkeit der quervernetzbaaren Styrolfunktionalitäten (500 MHz, THF- d_8 , 300 K).

%Styrol in CoPo	10		12		16		18	
\varnothing_{Gel} [cm]	3.2 ± 0.1		3.1 ± 0.1		3.1 ± 0.1		3.1 ± 0.1	
SAG-	11	10	13	12	15	14	17	16
	50% Styrolmatrix, 25% w/w, 3 mg AIBN/g Lösungsmittel							
	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC
C1/H1	-3.40	2.55	-4.30	2.75	-2.80	0.75	-3.80	1.80
C2/H2	2.05	2.45	2.50	2.30	2.75	2.90	3.45	2.95
C3/H3	-2.95	-8.35	-4.90	-8.35	-1.25	-4.35	-1.25	-6.00
C4/H4s	-5.60	-3.10	-7.45	-3.05	-3.45	-1.70	-3.50	-2.55
C4/H4a	4.95	4.30	7.05	4.25	4.40	3.95	5.20	4.40
C5/H5	1.25	1.50	3.90	1.50	0.40	0.90	0.50	1.25
C7/H7s	-4.60	-10.25	-8.25	-9.70	-4.75	-8.50	-5.10	-8.85
C7/H7a	6.75	8.20	9.05	7.60	6.40	5.80	6.55	6.65
C8/C6	-0.10	-0.20	-0.19	-0.22	-0.23	-0.34	-0.26	-0.33
C9/C6	-0.18	-0.29	-0.27	-0.48	0.08	0.01	0.05	-0.37
C10/C2	0.20	-0.08	0.35	-0.11	0.19	0.10	0.22	-0.03
RMSD	0.254	0.482	0.349	0.354	0.351	0.402	0.195	0.302
Q	0.069	0.095	0.065	0.072	0.110	0.108	0.055	0.071
R ²	0.996	0.992	0.996	0.995	0.988	0.990	0.997	0.995
GCB	0.734		0.708		0.811		0.761	

In Abbildung 4.54 ist die Abhängigkeit der RDCs vom Anteil des quervernetzbaaren Monomers im Copolymer gezeigt. Es konnten Kopplungen bis zu $|RDC| = 10.25$ Hz extrahiert werden, die genauen Werte sind Tabelle 4.8 zu entnehmen. Zusätzlich sind dort ausgewählte Regressionsparameter der Gegenüberstellung experimenteller und theoretischer RDCs aufgeführt. Unabhängig von der Copolymerzusammensetzung konnten für beide IPC-Enantiomere sehr gute Korrelationen erhalten werden.

Die Erhöhung der Anzahl an quervernetzbaaren Funktionen im Copolymer führt zu einem Ansteigen von Quervernetzungspunkten, da die PPAs in diesem Fall als Makro-Crosslinker dienen. In dem untersuchten Variationsbereich von 10-18% scheint dieser Parameter keinen Einfluss auf die Spektrenqualität zu haben, da in jedem Fall die Kopplungen in sehr guter Qualität extrahiert werden konnten. Dies zeigen die bereits angesprochenen sehr guten Korrelationskennzahlen.

Auf den ersten Blick scheint die Copolymerzusammensetzung zudem keinen Einfluss auf die RDC-Größe zu haben. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich allerdings, dass die Kopplungen bei einem Quervernetzeranteil im Copolymer von 12% im Fall von (+)-IPC meistens am größten sind. Bei den Methylenkohlenstoffen C4 und C7 ist dieser Unterschied am stärksten ausgeprägt, die Unterschiede gegenüber den anderen Gelen sind signifikant. Beim enantiomeren (-)-IPC gehören die Kopplungen im 12%-Gel zwar auch ausnahmslos zu den größten, jedoch geht diesen die Alleinstellung abhanden, es zeigt sich kein signifikanter Unterschied. Dieser Umstand deutet auf eine stärkere Enantiodifferenzierung hin. In der Tat kann für eine Copolymerzusammensetzung von 12% der niedrigste GCB und damit die beste Enantiodifferenzierung ($GCB = 0.708$) erhalten werden. Jedoch werden auch für die übrigen Polymergele gute enantiodifferenzierende Eigenschaften attestiert, die Unterschiede sind aber eher gering.

Im Hinblick auf die Parameteroptimierung kann aus den hier diskutierten Daten die Verwendung eines Anteils von **12% an quervernetzbaarem Monomer** abgeleitet werden. Wegen der langen Quelldauer werden die in diesem Kapitel abgeleiteten, optimierten Parameter nicht unmittelbar in neue Gele umgesetzt. Vielmehr werden alle erwähnten Parameter separat untersucht um hieraus schließlich optimierte SAG-Medien herzustellen. Diese Ergebnisse werden in Abschnitt 4.2.5.3 präsentiert.

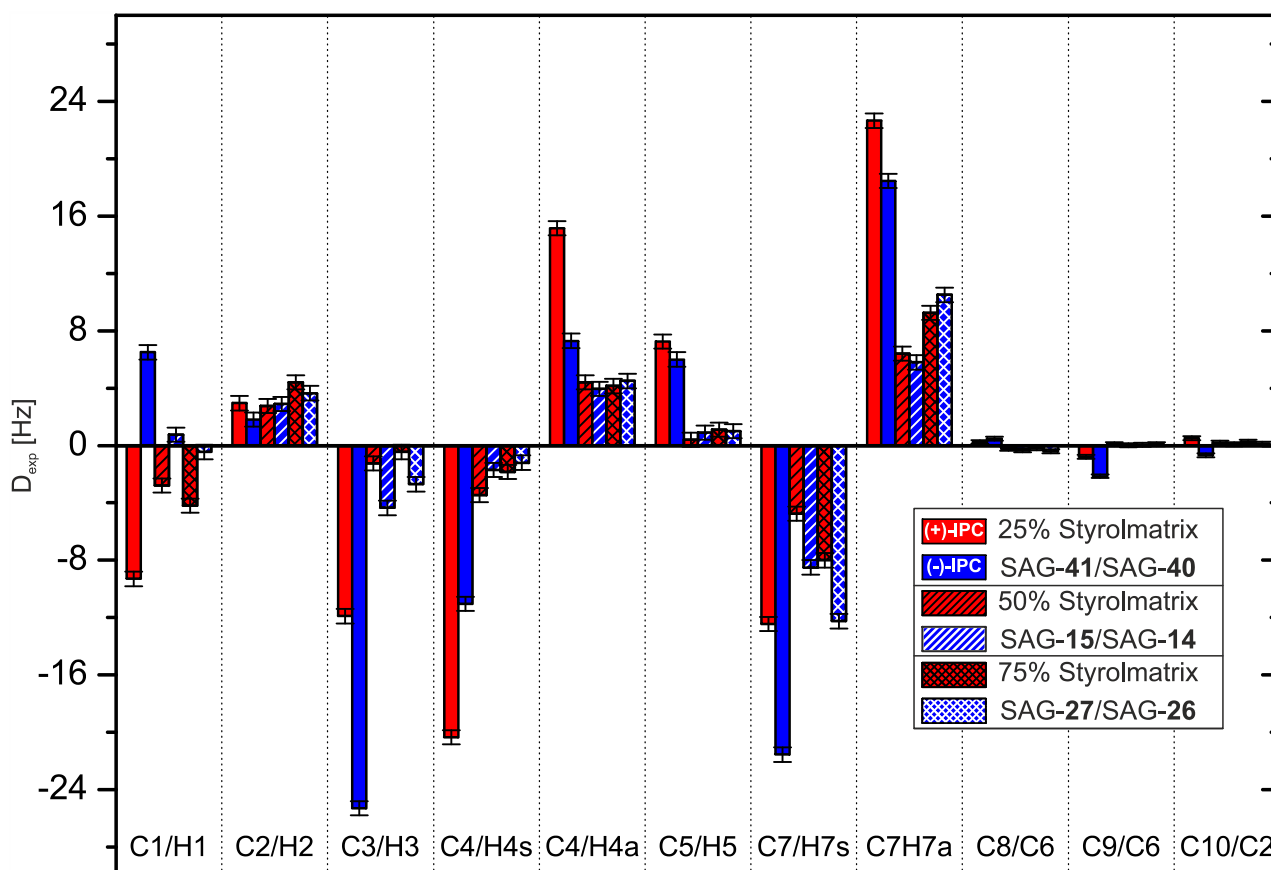


Abbildung 4.55 RDC-Balkendiagramm von IPC in PPA-SAG-Medien in **Abhängigkeit des Anteils Styrol im Lösungsmittel** (rot: +IPC, blau: -IPC). Gelparameter: 16% Styrolanteil in CoPo, 25% w/w, 3 mg AIBN/ g Lösungsmittel, Geldurchmesser ca. 3.1-3.5 cm. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.

Tabelle 4.9 Kopplungen (in Hz) der beiden IPC-Enantiomere in PPA-SAG-Medien in Abhängigkeit des Anteils Styrol im Lösungsmittel (500 MHz, THF-d₈, 300 K).

%Styrol-Matrix	25		50		75	
\emptyset_{Gel} [cm]	3.2 ± 0.15		3.1 ± 0.1		3.5 ± 0.1	
SAG-	41	40	15	14	27	26
	16% Styrol in CoPo, 25% w/w, 3 mg AIBN/g Lösungsmittel					
	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC
C1/H1	-9.3	6.5	-2.8	0,75	-4,2	-0,45
C2/H2	2.95	1.8	2.75	2,9	4,4	3,65
C3/H3	-11.9	-25.3	-1.25	-4,35	-0,45	-2,7
C4/H4s	-20.35	-11.05	-3.45	-1,7	-1,85	-1,2
C4/H4a	15.15	7.3	4.4	3,95	4,15	4,5
C5/H5	7.25	6	0.4	0,9	1,1	1
C7/H7s	-12.45	-21.55	-4.75	-8,5	-8	-12,25
C7/H7a	22.65	18.45	6.4	5,8	9,25	10,5
C8/C6	0.25	0.46	-0.23	-0,34	-0,20	-0,41
C9/C6	-0.78	-2.14	0.08	0,01	0,04	0,10
C10/C2	0.52	-0.67	0.19	0,10	0,27	0,11
RMSD	0.979	1.136	0.351	0.402	0.956	1.444
Q	0.081	0.091	0.110	0.108	0.219	0.275
R ²	0.994	0.994	0.988	0.990	0.952	0.925
GCB	0.750		0.811		0.910	

Die Abhängigkeit der RDC-Größen von der Styrolmatrix ist in Abbildung 4.55 gezeigt. Es konnten dipolare Restkopplungen bis zu $|RDC| = 25.3$ Hertz erhalten werden. Wie in Tabelle 4.9 gezeigt, wurden für die RDCs aus den Gelen mit 25% und 50% Styrolmatrixanteil sehr gute lineare Korrelationen mit den zurückgerechneten Kopplungen erzielt. Für den Fall von 75% Styrolmatrix galt dies leider nicht, die Korrelation ist lediglich mäßig. Jedoch sollte aus den erhaltenen Daten ein Trend abzulesen sein, der eine Einschätzung im Hinblick auf optimale Gelparameter ermöglicht.

Je mehr Styrol im Lösungsmittelgemisch mit THF während der Gelsynthese verwendet wird, desto geringer ist die Konzentration an PPA im vernetzten Gel. Auf die Größe der erhaltenen RDCs muss dies aber keinen zwangsläufigen Einfluss haben, sind doch achirale PS-Gele in der Literatur bekannt die RDCs in zufriedenstellender Größe liefern.^[159] Jedoch zeigt sich, dass der Styrolanteil der untersuchten Gele maßgeblichen Einfluss auf die Kopplungsgröße hat. So ist beispielsweise im 25%-Gel die erhaltene Restkopplung für C3/H3 des (-)-IPCs um den Faktor 6 gegenüber dem 50%-Gel und sogar um den Faktor 8 gegenüber dem 75%-Gel erhöht. Solche enormen Unterschiede lassen sich auch bei den Kopplungen C1/H1, C4/H4s, C4/H4a, C5/H5, C7/H7s und C7/H7a beobachten.

Diese enorme Zunahme in der RDC-Größe bei abnehmendem Styrolanteil war zwar erfreulich, jedoch nicht zwingend zu erwarten. Die Enantiodifferenzierung sollte aber intuitiv mit abnehmendem Styrolanteil, d.h. erhöhter PPA-Konzentration verbessert werden können. In der Tat zeigte sich eine stete Zunahme der Enantiodifferenzierung mit abnehmendem Styrolanteil (GCB=0.750 ggü. 0.811 bzw. 0.910).

Es sei an dieser Stelle jedoch erwähnt, dass mit dem Styrolanteil auch die Stabilität der Gele abnimmt. So konnte in Gelen mit 25% Styrolgehalt vereinzelt Risse festgestellt werden, während dies bei Proben mit höherem Styrolanteil nicht der Fall war. Durch weitere Feineinstellung des Styrol/THF-Verhältnisses bei der Gelsynthese könnte der optimale Kompromiss zwischen Enantiodifferenzierung (hoher PPA-Anteil) und Stabilität (hoher PS-Anteil) eruiert werden.

Nichtsdestotrotz kann im Zuge der Parameteroptimierung im Hinblick auf maximale Enantiodifferenzierung eindeutig ein **Styrolmatrixanteil von 25%** identifiziert werden.

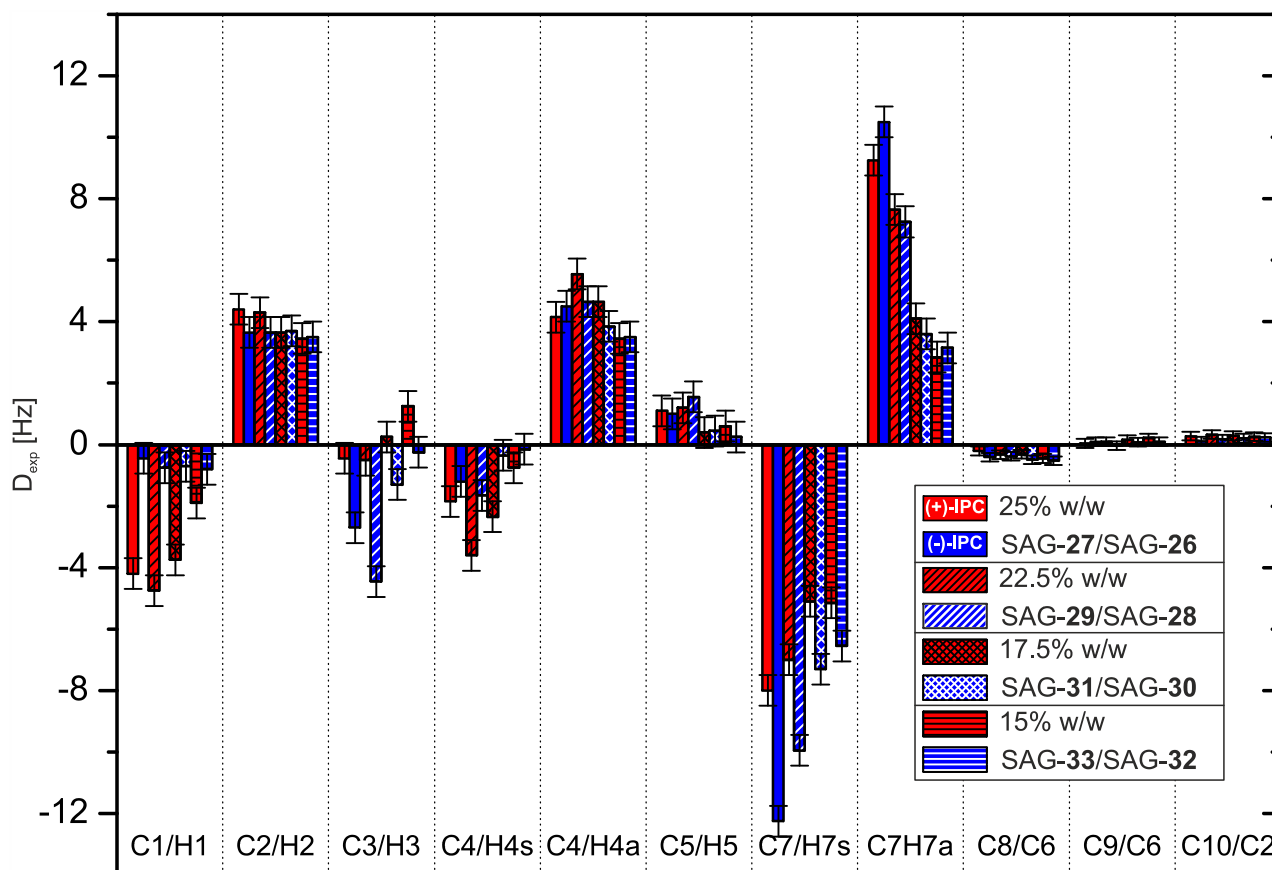


Abbildung 4.56 RDC-Balkendiagramm von IPC in PPA-SAG-Medien in **Abhängigkeit der Copolymerkonzentration** im Lösungsmittel (rot: +IPC, blau: -IPC). Gelparameter: 16% Styrolanteil in CoPo, 75% Styrolmatrix, 3 mg AIBN/ g Lösungsmittel, Geldurchmesser ca. 3.1-3.5 cm. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.

Tabelle 4.10 Kopplungen (in Hz) der beiden IPC-Enantiomere in PPA-SAG-Medien in Abhängigkeit der Copolymerkonzentration im Lösungsmittel (500 MHz, THF-d₈, 300 K).

% w/w	25		22.5		17.5		15	
Ø _{Gel} [cm]	3.2 ± 0.1		3.1 ± 0.1		3.1 ± 0.1		3.1 ± 0.1	
SAG-	27	26	29	28	31	30	33	32
	16% Styrol in CoPo, 75% Styrolmatrix, 3 mg AIBN/g Lösungsmittel							
	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC
C1/H1	-4.20	-0.45	-4.75	-0.75	-3.75	-0.70	-1.90	-0.80
C2/H2	4.40	3.65	4.30	3.65	3.65	3.70	3.45	3.50
C3/H3	-0.45	-2.70	-0.50	-4.45	0.25	-1.30	1.25	-0.25
C4/H4s	-1.85	-1.20	-3.60	-1.65	-2.35	-0.35	-0.75	-0.15
C4/H4a	4.15	4.50	5.55	4.65	4.65	3.85	3.45	3.50
C5/H5	1.10	1.00	1.20	1.55	0.40	0.45	0.60	0.25
C7/H7s	-8.00	-12.25	-7.00	-9.95	-5.10	-7.30	-5.15	-6.55
C7/H7a	9.25	10.50	7.65	7.25	4.10	3.60	2.85	3.15
C8/C6	-0.20	-0.41	-0.33	-0.38	-0.31	-0.49	-0.45	-0.52
C9/C6	0.04	0.10	0.10	-0.03	0.16	0.08	0.22	0.10
C10/C2	0.27	0.11	0.33	0.18	0.29	0.20	0.26	0.23
RMSD	0.956	1.444	0.461	0.524	0.264	0.292	0.278	0.291
Q	0.219	0.275	0.110	0.119	0.089	0.098	0.115	0.109
R ²	0.952	0.925	0.989	0.987	0.996	0.994	0.987	0.992
GCB	0.910		0.848		0.846		0.948	

Im nächsten Schritt war die Konzentration des Copolymers im Styrol/THF-Gemisch von zentralem Interesse, die erhaltenen RDCs sind in Abbildung 4.56 dargestellt. In allen Fällen konnten Spektren zufriedenstellender Qualität mit maximalen Kopplungen von $|RDC| = 12.25 \text{ Hz}$ erhalten werden. Dies war nicht unbedingt zu erwarten, zeigen doch literaturbekannte Systeme mitunter starke Unterschiede hinsichtlich der erhaltenen spektralen Qualität in Abhängigkeit des Polymergehalts.^[173] Zwar zeigen die Regressionsparameter in Tabelle 4.10 mitunter suboptimale Werte, jedoch ist dies mit Sicherheit der einzelnen Probe, nicht jedoch der Polymerkonzentration zuzuschreiben. So konnten für die bisherigen Gele mit 25% w/w Gewichtskonzentration PPA hervorragende Korrelationen erhalten werden (vgl. Tabelle 4.8). Um aber den Parameter der Polymerkonzentration isoliert zu betrachten, stand lediglich das in der nebenstehenden Tabelle gezeigte Gel zur Verfügung.

Anhand des Balkendiagramms kann ein leichter Zusammenhang zwischen Copolymerkonzentration und RDC-Größe festgestellt werden. Am deutlichsten zeigte sich dies bei den Kopplungen der Methylengruppe 7, hier nehmen die RDCs beider Enantiomere signifikant ab. An anderer Stelle wiederum unterscheiden sich die Kopplungen in ihrem Absolutwert kaum voneinander (z.B. C2/H2 oder C4/H4a). Im Falle der Kopplung C3/H3 zeigte sich derweil ein Vorzeichenwechsel, jedoch sind diese RDCs aufgrund ihrer geringen Größe nicht ausreichend verlässlich.

Die Untersuchung des enantiodifferenzierenden Potentials zeigt einen leichten Trend hin zu höheren Konzentrationen, wobei der Wert für 25% aufgrund der mäßigen Korrelation nur bedingt zur Einschätzung beiträgt. Die starke Abnahme für eine Konzentration von 15% lässt jedoch den Schluss zu, dass ein möglichst hoher Anteil chiraler PPA-Ketten im Material von Vorteil hinsichtlich einer Enantiodifferenzierung ist. Dies steht im Einklang mit der intuitiven Erwartungshaltung.

Aus den genannten Gründen wird für ein optimiertes System eine **Copolymerkonzentration von 25% w/w** übernommen.

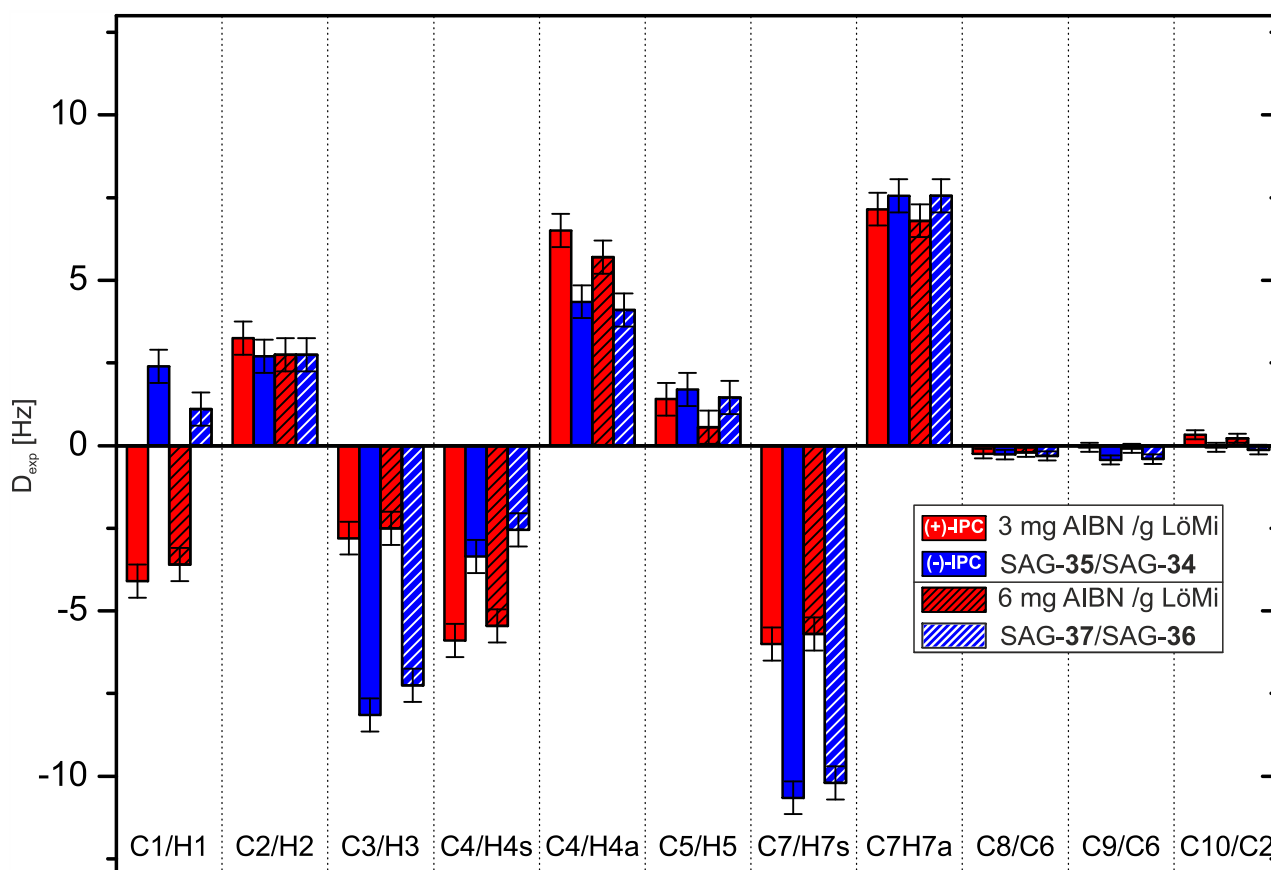


Abbildung 4.57 RDC-Balkendiagramm von IPC in PPA-SAG-Medien in Abhängigkeit der AIBN-Konzentration (rot: +IPC, blau: -IPC). Gelparameter 16% Styrolanteil in CoPo, 50% Styrolmatrix, 25% w/w, Geldurchmesser ca. 3.1-3.5 cm. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.

Tabelle 4.11 Kopplungen (in Hz) der beiden IPC-Enantiomere in PPA-SAG-Medien in Abhängigkeit der AIBN-Konzentration (500 MHz, THF- d_8 , 300 K).

[AIBN] [mg/g]	0		3		6	
\emptyset_{Gel} [cm]	< 4		3.1 ± 0.1		3.1 ± 0.1	
SAG-	-		35	34	37	36
	16% Styrol in CoPo, 50% Styrolmatrix, 25% w/w					
	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC
C1/H1	-	-	-4.10	2.40	-3.60	1.10
C2/H2	-	-	3.25	2.70	2.75	2.75
C3/H3	-	-	-2.80	-8.15	-2.50	-7.25
C4/H4s	-	-	-5.90	-3.35	-5.45	-2.55
C4/H4a	-	-	6.50	4.35	5.70	4.10
C5/H5	-	-	1.40	1.70	0.55	1.45
C7/H7s	-	-	-6.00	-10.65	-5.70	-10.20
C7/H7a	-	-	7.15	7.55	6.80	7.55
C8/C6	-	-	-0.25	-0.27	-0.20	-0.31
C9/C6	-	-	-0.05	-0.44	-0.08	-0.41
C10/C2	-	-	0.33	-0.05	0.22	-0.12
RMSD	-	-	0.229	0.480	0.353	0.528
Q	-	-	0.053	0.095	0.090	0.111
R ²	-	-	0.998	0.993	0.995	0.991
GCB	-		0.737		0.774	

Ob und inwiefern die verwendete AIBN-Menge die RDC-Analyse, insbesondere im Hinblick auf die Spektrenqualität, affektiert wurde im Folgenden untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.57 dargestellt. Es werden Kopplungen bis zu einem maximalen Betrag von 10.65 Hz erhalten. Es kann kein Einfluss der AIBN-Konzentration auf die Spektrenqualität oder die Größe der RDCs und Quadrupolaufspaltungen festgestellt werden. Bei Quervernetzung ohne AIBN wurden zwar vernetzte Polymergele erhalten, jedoch waren diese stark deformiert und nicht zylindrisch. Zwar konnte der erhaltene Stick in ein NMR-Röhrchen eingeführt und zum Quellen gebracht werden, jedoch gab es keinen Hinweis auf eine anisotrope Umgebung weshalb von der AIBN-freien Herstellung Abstand genommen wurde. Übrig bleiben Gele, die mit einer AIBN-Konzentration von 3 bzw. 6 mg/g Lösungsmittel synthetisiert wurden. Für sämtliche C/H-Kopplungsparameter wurden RDCs in sehr ähnlichen Größen erhalten. Die linearen Regressionsparameter zeigen für beide Gele sehr gute Übereinstimmungen. Wenig überraschend liefert auch der heterochirale GCB-Vergleich sehr ähnliche Werte.

Es konnte kein signifikanter Zusammenhang zwischen RDC-Qualität und Enantiodifferenzierung im Hinblick auf die eingesetzte Menge AIBN festgestellt werden. Da radikalische Zentren in der NMR-Spektroskopie jedoch prinzipiell problematisch sind, wird im Rahmen der Parameteroptimierung eine **AIBN-Konzentration von 3 mg/g Lösungsmittel** verwendet.

4.2.5.3 Optimierte SAG-Medien

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass die hier untersuchten PPA-SAG-Medien relativ unempfindlich gegenüber Parameterveränderungen sind. In nahezu allen Fällen wurden sehr gute lineare Korrelationen zwischen experimentellen und theoretischen RDCs gefunden. Für die meisten untersuchten Parameter konnten jedoch Einstellungen gefunden werden, die eine signifikante Verbesserung der RDC-Größenordnung mit sich brachten. Obwohl die übrigen Parameter unverändert blieben, kann nicht ausgeschlossen werden dass es sich hierbei lediglich um statistische Schwankungen hält. Den größten Einfluss auf die Größe der erhaltenen RDCs dürfte wie bereits angemerkt der Geldurchmesser haben. Der Fehler im Durchmesser der verwendeten Syntheseröhrchen wird mit 0.1 mm angegeben. Mitunter könnte dies schon die erhaltenen Unterschiede erklären.

Um belastbare Informationen hinsichtlich Spektrenqualität, RDC-Größe und Enantiodifferenzierung zu erhalten, wurden schließlich nochmals vier Polymergele untersucht (Tabelle 4.12). Ansätze, die als optimal ermittelten Parameter (12% CoPo-Zusammensetzung, 25% Styrolmatrix, 25% w/w, 3 mg AIBN/g Lösungsmittel) in ein Gel zu übertragen scheiterten auf der Stufe des Quellvorgangs – sämtliche hergestellten Gele rissen bevor der Äquilibriumzustand erreicht war. Wahrscheinlich bietet die 25% Styrolmatrix keine ausreichende mechanische Stabilität gegenüber uniaxialer Verstreckung. Bei großen Durchmessern und daraus resultierenden hohen monodirektionalen Anteilen am Quellprozess kommt es zwangsläufig zu Rissbildungen.

Tabelle 4.12 Untersuchte Polymergele auf Basis styrolfunktionalisierter PPAs.

#	# ^[a]	Ø _{Rohr} [mm]	c _{PPA} [%w/w]	%Styrol ^[b]	%Styrol-Matrix ^[c]	[AIBN] [mg/g]	t _{QV} ^[d]	Ø _{Stick} [mm]
1	87	4.0	25.0	12.0	75	3	1d	3.4
2	91	4.8	25.0	16.0	25	3	1d	3.2
3	95	4.4	25.0	16.0	50	3	1d	3.5
4	103	4.4	25.0	12.0	50	3	1d	3.5

[a] Nummerierung nach Tabelle 6.15 [b] Prozentualer Anteil an styrolfunktionalisierten Seitenketten aus der Zusammensetzung des Monomerfeeds [c] Anteil Styrol im Lösungsmittelgemisch [d] Dauer der Quervernetzung bei 60°C im Trockenschrank

Wie bereits erwähnt können die ^2H -Kerne des THF- d_8 als Sonde für chirale Alignment-Medien heran gezogen werden. Liegt eine chirale, anisotrope Umgebung vor, so sind die Methylen-Deuteronen diastereotop. Dies führt zur zusätzlichen Aufspaltung des Dubletts (welches aufgrund der Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q$ entsteht). Besonders eindrucksvoll konnte dies anhand der hier betrachteten PPA-Gele großen Durchmessers demonstriert werden (Abbildung 4.58). Die im bisherigen Verlauf vorgestellten Gele zeigten im Übrigen in allen Fällen diese zusätzliche Aufspaltung für die tieffeldverschobenen ^2H -Kerne. Das zusätzliche Splitting für die Hochfeld-Deuteronen lag jedoch zumeist unterhalb der erzielten Auflösung.

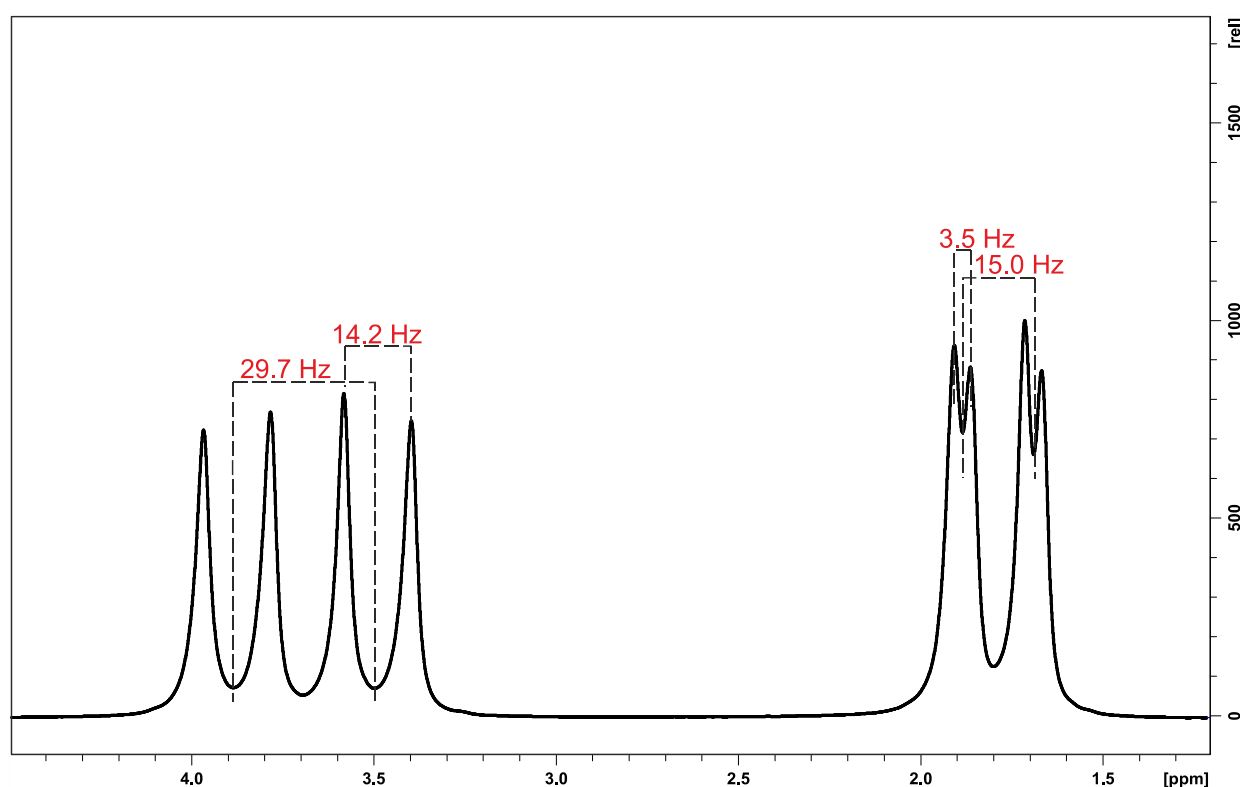


Abbildung 4.58 ^2H -Spektrum (500 MHz, 300 K) von THF- d_8 in SAG-47 (12% Styrolfunktionalisierung, 50% Styrolmatrix, 25% w/w, 3 mg AIBN). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.

In allen untersuchten SAG-Proben konnten die 11 RDCs der jeweiligen IPC-Enantiomere in zufriedenstellender Qualität erhalten werden. Aufgrund zu kurz geratener Gele musste hierbei teilweise auf das HSQC-CLIP-Slice-Experiment^[182] zurückgegriffen werden. Zwar geht dies zu Lasten des Signal-Rausch-Verhältnisses, die Kopplungen ließen sich dennoch gut bestimmen. Zu Demonstrationszwecken ist in Abbildung 4.59 die Superposition zweier HSQC-CLIP-Spektren der beiden IPC-Enantiomere gezeigt. Die zugehörigen extrahierten Kopplungen finden sich in Tabelle 4.13

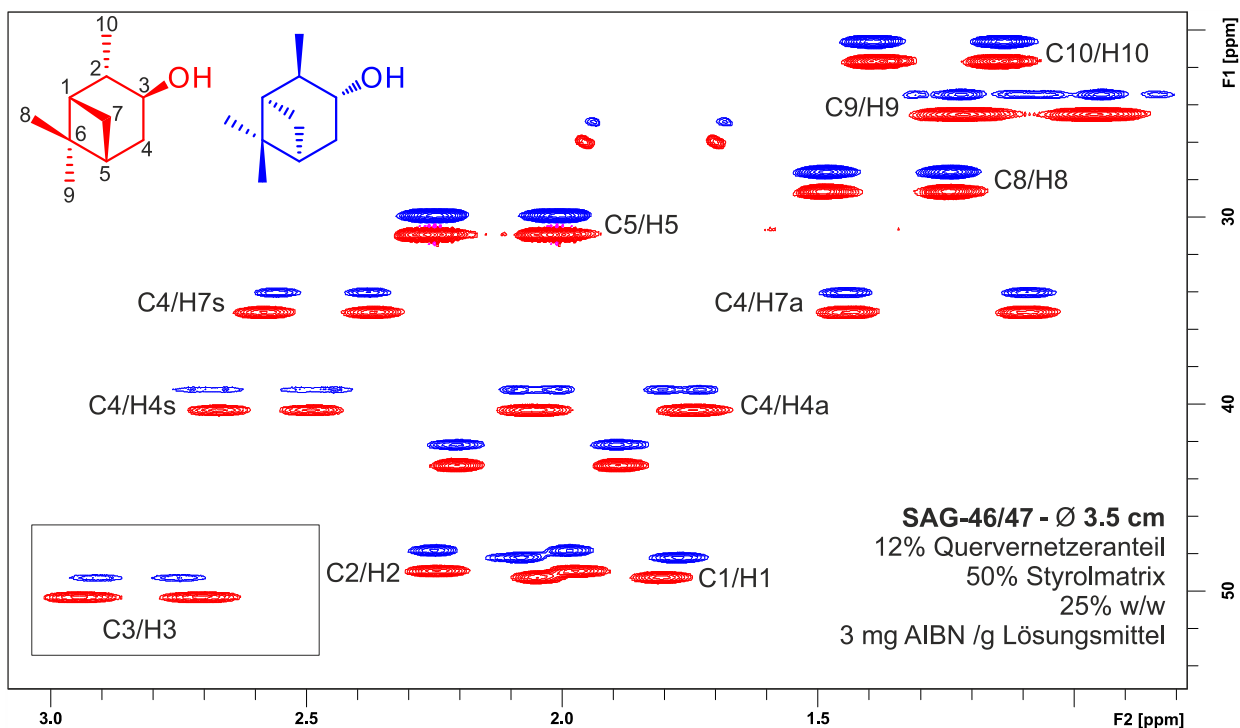


Abbildung 4.59 Superposition der HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, THF-d₈, 300K) der beiden IPC-Enantiomere in einem PPA-SAG-Medium (rot: SAG-47, Δ_{vQ} = 29 Hz; blau: SAG-46, Δ_{vQ} = 28 Hz). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.

Tabelle 4.13 Kopplungen (in Hz) der beiden IPC-Enantiomere in PPA-SAG-Medien (25% w/w, 3 mg AIBN /g Lösungsmittel; 500 MHz, THF-d₈, 300 K).

Ø _{Gel} [cm]	3.2 ± 0.15		3.4 ± 0.1		3.5 ± 0.1		3.5 ± 0.1	
SAG-	41	40	39	38	43	42	47	46
	25% Matrix		75% Matrix		50% Matrix		50% Matrix	
	16% CoPo		12% CoPo		16% CoPo		12% CoPo	
	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC
C1/H1	-9.30	6.50	-5.25	1.50	-9.40	10.00	-8.60	6.85
C2/H2	2.95	1.80	4.00	3.25	6.90	5.90	4.80	3.15
C3/H3	-11.90	-25.30	-2.25	-8.05	-6.80	-19.75	-10.10	-28.80
C4/H4s	-20.35	-11.05	-6.9	-2.55	-11.50	-6.60	-17.20	-10.55
C4/H4a	15.15	7.30	6.95	4.50	15.20	14.50	14.75	7.30
C5/H5	7.25	6.00	2.20	2.20	6.00	4.30	7.05	6.25
C7/H7s	-12.45	-21.55	-8.2	-11.10	-14.95	-21.15	-14.10	-22.65
C7/H7a	22.65	18.45	9.4	8.65	18.25	18.35	19.10	20.35
C8/C6	0.25	0.46	-0.23	-0.26	-0.35	0.45	-0.01	0.15
C9/C6	-0.78	-2.14	0.04	-0.31	-0.48	-0.83	-0.53	-1.68
C10/C2	0.52	-0.67	0.37	-0.03	0.56	-0.48	0.63	-0.48
RMSD	0.979	1.136	0.592	0.491	0.580	1.012	0.609	0.934
Q	0.081	0.091	0.112	0.093	0.057	0.084	0.056	0.069
R ²	0.994	0.994	0.988	0.992	0.997	0.998	0.997	0.996
GCB	0.750		0.750		0.720		0.730	

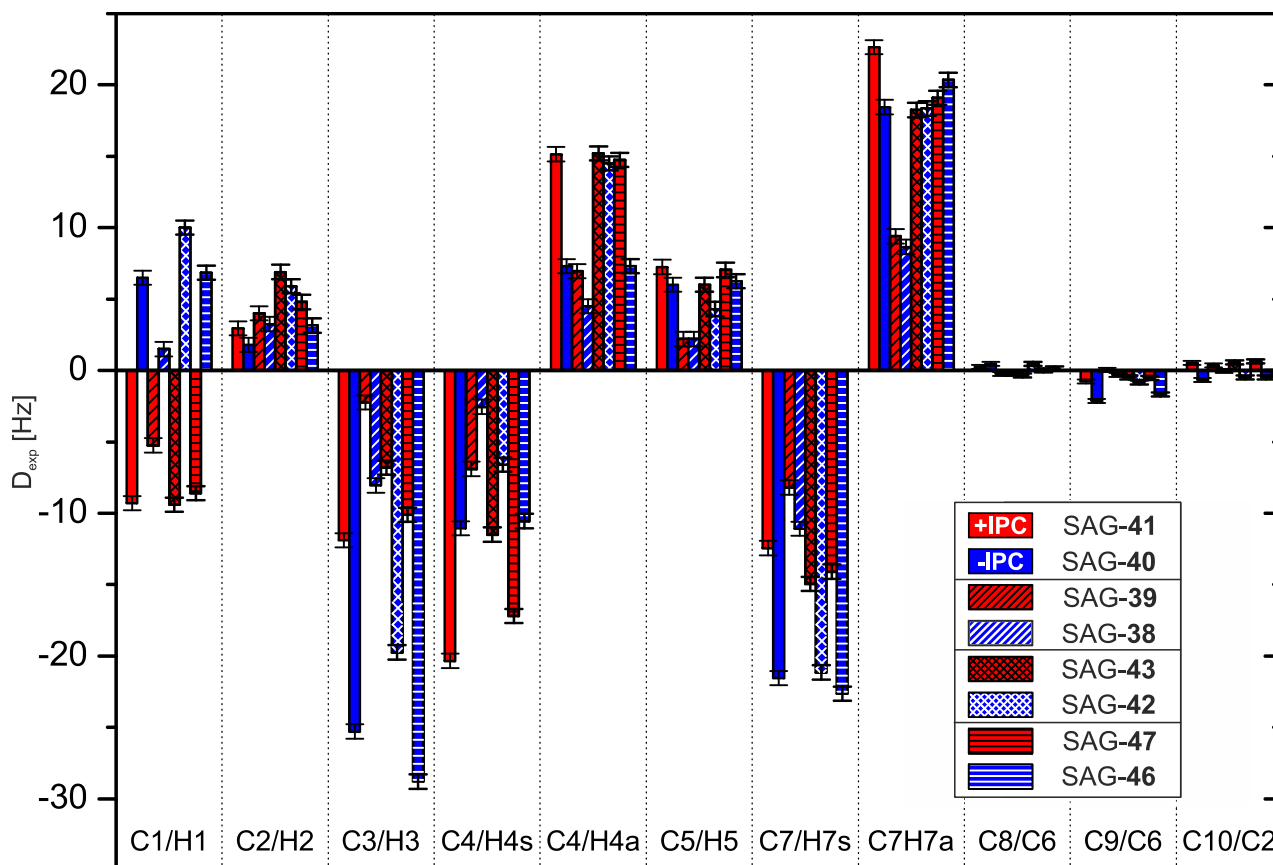


Abbildung 4.60 RDC-Balkendiagramm von IPC in PPA-SAG-Medien (500 MHz, 300 K, THF- d_8 ; rot: SAG-47, $\Delta\nu_Q = 29$ Hz; blau: SAG-46, $\Delta\nu_Q = 28$ Hz). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.

Die erhaltenen RDCs sind in Abbildung 4.60 dargestellt. Auffällig ist zunächst, dass aufgrund des optimierten Durchmessers alle untersuchten Gele RDCs in zufriedenstellenden Größenordnungen lieferten. Interessanterweise zeigten Gele mit 50%iger Styrolmatrix ($\varnothing = 3.5$ cm) ähnlich große Kopplungen wie solche mit 25%iger Matrix ($\varnothing = 3.2$ cm). Diese Zunahme ist sicherlich dem größeren Durchmesser zuzuschreiben. Im Rahmen der Untersuchungen gelang es jedoch nicht, Gele mit 25%iger Matrix und einem Durchmesser von $\varnothing = 3.5$ cm zu untersuchen. Zwar konnten solche Sticks erzeugt werden, jedoch rissen diese während des Quellvorgangs, da ihnen die stabilere Styrolmatrix im Vergleich zu den 50%-Gelen abhandenkommt. Das Gel mit 75% Styrolmatrix zeigt zwar weiterhin relativ kleinere RDCs, diese liegen mit bis zu 11.1 Hz im Betrag aber in aussagekräftigen Bereichen.

Besonders interessant ist hier der heterochirale GCB-Vergleich der beiden IPC-Enantiomere. Dieser liefert – unabhängig des in Kapitel 4.2.4.4 als maßgeblich für die enantiodifferenzierenden Eigenschaften identifizierten Styrolanteils – Werte von $GCB = 0.72 - 0.75$. Dieser Trend steht im Gegensatz zu den Ergebnissen, die aus der Parameteroptimierung hervor gehen (vgl. Abbildung 4.55).

Ein höherer Styrolmatrixgehalt ist mit einer geringeren PPA-Konzentration im Gel gleichzusetzen. LLC-Phasen des nativen PPA-ValDec *poly-12* orientieren IPC konzentrationsunabhängig. Der PPA-Gehalt ist lediglich ausschlaggebend für die Größe der erhaltenen RDCs, jedoch nicht für die Vorzugsorientierung. Überträgt man diese Situation auf die hier untersuchten SAG-Medien, so dürfte eine Veränderung des Styrolmatrixgehalts keine Auswirkung auf die Enantiodifferenzierung zeigen. Dennoch wird dieser Eindruck, zumindest teilweise, vermittelt.

Um diesen Widerspruch genauer zu untersuchen, wurden sämtliche in dieser Dissertation erhaltenen Alignment-Tensoren für IPC miteinander verglichen. Tabelle 4.14 zeigt die farblich codierte GCB-Matrix. Grüne Felder zeigen hierbei eine hohe Übereinstimmung ($GCB = 1$), rote Felder eine maximal verschiedene Orientierung ($GCB = 0$) an.

Die Matrixbereiche, in denen Gele mit 25% und 50% Matrixgehalt verglichen werden zeigen eine regelmäßige, alternierende Musterung. Dies zeigt die hohe Robustheit des Systems gegenüber Parameterveränderungen in diesem Bereich. Unabhängig vom verwendeten Gel können im homochiralen Vergleich GCB-Werte nahe 1, im heterochiralen Vergleich GCB Werte von 0.60 bis 0.75 erhalten werden. Etwas unregelmäßiger erscheint die Sachlage beim Vergleich der 75% Styrolmatrix-Gele untereinander, hier ist grün die vorherrschende Farbe. Dies impliziert eine geringere Enantiodifferenzierung.

Besonders aufschlussreich ist aber der Vergleich der 75%-Gele mit den SAG-Medien niederen Styrolgehalts. Hier liefert der heterochirale Vergleich extrem niedrige Werte (bis zu $GCB = 0.34$), während der homochirale Abgleich mitunter ähnlich geringe Werte annimmt ($GCB = 0.55$). In der Einzelfallbetrachtung könnte dies auf eine Abhängigkeit der Orientierung von den Gelparametern hindeuten. In der hier gemachten Gesamtschau muss aber geschlussfolgert werden, dass PPA-SAG-Medien mit einem hohen Styrolmatrixanteil (75%) nicht für eine reproduzierbare, enantiodifferenzierende NMR-Spektroskopie geeignet erscheinen. Ein möglicher Grund hierfür könnte sein, dass die einzelnen chiralen Elemente, also die PPA-Helices, im Gel zu weit voneinander entfernt sind. Diese werden durch eine achirale PS-Matrix voneinander getrennt. Die hier beobachtete Orientierung stellt dann eine Mittelung zwischen chiral und achiral orientierten Analyten dar, welche zu den beobachteten Abweichungen führt. Ohne weiterführende Experimente handelt es sich bei den soeben getätigten Aussagen jedoch um einen rein spekulativen Erklärungsansatz.

Tabelle 4.14 GCB-Matrix aller in der Dissertation vorgestellten SAG-Medien. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.

		SAG		40/41	10/11		12/13		14/15		16/17		34/35		36/37		42/43		46/47		26/27		28/29		30/31		32/33		38/39		
		%Matrix		25%	50%																75%										
		%CoPo		16%	10%		12%		16%		18%		16%		16%		12%		16%								12%				
		0		3,4	3,1		3,1		3,1		3,1		3,1		3,1		3,5		3,5		3,5		3,5		3,4		3,4		3,4		
				+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC	+IPC	-IPC
40/41	25%	16%	3,2	1,00	0,75	0,99	0,73	0,99	0,67	0,93	0,73	0,92	0,74	0,96	0,74	0,96	0,75	0,95	0,70	0,99	0,73	0,82	0,73	0,87	0,77	0,78	0,61	0,56	0,56	0,94	0,75
		16%	3,1	0,75	1,00	0,73	0,98	0,70	0,98	0,69	0,91	0,64	0,94	0,69	0,97	0,70	0,96	0,71	0,97	0,75	1,00	0,66	0,84	0,59	0,87	0,46	0,67	0,37	0,58	0,67	0,96
10/11	10%	10%	3,1	0,99	0,73	1,00	0,74	1,00	0,66	0,98	0,77	0,96	0,76	0,99	0,74	0,99	0,77	0,98	0,71	0,99	0,71	0,89	0,79	0,93	0,81	0,85	0,69	0,66	0,65	0,98	0,76
		12%	3,1	0,73	0,98	0,74	1,00	0,72	0,99	0,74	0,97	0,70	0,99	0,72	1,00	0,74	0,99	0,75	0,99	0,76	0,97	0,74	0,92	0,67	0,94	0,56	0,80	0,51	0,71	0,71	0,99
12/13	12%	12%	3,1	0,99	0,70	1,00	0,72	1,00	0,64	0,98	0,76	0,97	0,75	0,99	0,73	0,99	0,75	0,98	0,69	0,99	0,68	0,89	0,78	0,93	0,80	0,87	0,69	0,68	0,65	0,98	0,74
		16%	3,1	0,67	0,98	0,66	0,99	0,64	1,00	0,65	0,92	0,60	0,96	0,63	0,98	0,66	0,96	0,66	0,99	0,68	0,98	0,63	0,85	0,55	0,87	0,43	0,71	0,39	0,62	0,61	0,96
14/15	16%	16%	3,1	0,93	0,69	0,98	0,74	0,98	0,65	1,00	0,81	1,00	0,80	0,99	0,75	0,99	0,78	0,98	0,72	0,96	0,67	0,95	0,86	0,98	0,86	0,92	0,79	0,78	0,77	0,99	0,78
		18%	3,1	0,73	0,91	0,77	0,97	0,76	0,92	0,81	1,00	0,78	0,99	0,79	0,98	0,79	0,99	0,82	0,96	0,78	0,89	0,84	0,98	0,78	0,99	0,71	0,92	0,71	0,87	0,79	0,98
16/17	18%	18%	3,1	0,92	0,64	0,96	0,70	0,97	0,60	1,00	0,78	1,00	0,76	0,98	0,71	0,98	0,75	0,98	0,67	0,95	0,62	0,96	0,84	0,99	0,84	0,95	0,79	0,81	0,78	0,99	0,74
		16%	3,1	0,74	0,94	0,76	0,99	0,75	0,96	0,80	0,99	0,76	1,00	0,77	0,99	0,78	0,99	0,79	0,98	0,77	0,93	0,81	0,96	0,74	0,97	0,65	0,86	0,62	0,80	0,76	0,99
34/35	16%	16%	3,1	0,96	0,69	0,99	0,72	0,99	0,63	0,99	0,79	0,98	0,77	1,00	0,74	1,00	0,76	1,00	0,70	0,99	0,66	0,92	0,82	0,97	0,84	0,92	0,76	0,76	0,74	1,00	0,76
		16%	3,1	0,74	0,97	0,74	1,00	0,73	0,98	0,75	0,98	0,71	0,99	0,74	1,00	0,75	1,00	0,77	0,99	0,77	0,96	0,75	0,93	0,69	0,95	0,59	0,82	0,55	0,75	0,72	1,00
36/37	16%	16%	3,1	0,96	0,70	0,99	0,74	0,99	0,66	0,99	0,79	0,98	0,78	1,00	0,75	1,00	0,77	0,99	0,72	0,98	0,68	0,91	0,83	0,96	0,84	0,90	0,76	0,74	0,73	0,99	0,76
		16%	3,1	0,75	0,96	0,77	0,99	0,75	0,96	0,78	0,99	0,75	0,99	0,76	1,00	0,77	1,00	0,79	0,98	0,79	0,95	0,80	0,95	0,73	0,97	0,63	0,84	0,59	0,77	0,76	1,00
42/43	16%	16%	3,5	0,95	0,71	0,98	0,75	0,98	0,66	0,98	0,82	0,98	0,79	1,00	0,77	0,99	0,79	1,00	0,72	0,98	0,69	0,94	0,85	0,97	0,87	0,92	0,80	0,78	0,77	1,00	0,79
		12%	3,5	0,70	0,97	0,71	0,99	0,69	0,99	0,72	0,96	0,67	0,98	0,70	0,99	0,72	0,98	0,72	1,00	0,73	0,96	0,69	0,90	0,90	0,63	0,92	0,53	0,78	0,50	0,71	0,68
46/47	12%	12%	3,5	0,99	0,75	0,99	0,76	0,99	0,68	0,96	0,78	0,95	0,77	0,99	0,77	0,98	0,79	0,98	0,73	1,00	0,73	0,87	0,79	0,92	0,82	0,84	0,70	0,66	0,66	0,98	0,78
		16%	3,5	0,73	1,00	0,71	0,97	0,68	0,98	0,67	0,89	0,62	0,93	0,66	0,96	0,68	0,95	0,69	0,96	0,73	1,00	0,65	0,82	0,57	0,86	0,43	0,65	0,34	0,55	0,64	0,96
26/27	16%	16%	3,5	0,82	0,66	0,89	0,74	0,89	0,63	0,95	0,84	0,96	0,81	0,92	0,75	0,91	0,80	0,94	0,69	0,87	0,65	1,00	0,91	0,97	0,90	0,93	0,87	0,85	0,85	0,94	0,80
		12%	3,5	0,73	0,84	0,79	0,92	0,78	0,85	0,86	0,98	0,84	0,96	0,82	0,93	0,83	0,95	0,85	0,90	0,79	0,82	0,91	1,00	0,85	0,99	0,80	0,95	0,79	0,91	0,83	0,95
28/29	16%	16%	3,5	0,87	0,59	0,93	0,67	0,93	0,55	0,98	0,78	0,99	0,74	0,97	0,69	0,96	0,73	0,97	0,63	0,92	0,57	0,97	0,85	1,00	0,85	0,98	0,84	0,88	0,83	0,98	0,72
		12%	3,5	0,77	0,87	0,81	0,94	0,80	0,87	0,86	0,99	0,84	0,97	0,84	0,95	0,84	0,97	0,87	0,92	0,82	0,86	0,90	0,99	0,85	1,00	0,79	0,94	0,77	0,89	0,84	0,97
30/31	16%	16%	3,4	0,78	0,46	0,85	0,56	0,87	0,43	0,92	0,71	0,95	0,65	0,92	0,59	0,90	0,63	0,92	0,53	0,84	0,43	0,93	0,80	0,98	0,79	1,00	0,85	0,94	0,86	0,94	0,62
		12%	3,4	0,61	0,67	0,69	0,80	0,69	0,71	0,79	0,92	0,79	0,86	0,76	0,82	0,76	0,84	0,80	0,78	0,70	0,65	0,87	0,95	0,84	0,94	0,85	1,00	0,91	0,99	0,79	0,84
32/33	16%	16%	3,4	0,56	0,37	0,66	0,51	0,68	0,39	0,78	0,71	0,81	0,62	0,76	0,55	0,74	0,59	0,78	0,50	0,66	0,34	0,85	0,79	0,88	0,77	0,94	0,91	1,00	0,95	0,80	0,59
		12%	3,4	0,56	0,58	0,65	0,71	0,65	0,62	0,77	0,87	0,78	0,80	0,74	0,75	0,73	0,77	0,77	0,71	0,66	0,55	0,85	0,91	0,83	0,89	0,86	0,99	0,95	1,00	0,76	0,77
38/39	12%	12%	3,4	0,94	0,67	0,98	0,71	0,98	0,61	0,99	0,79	0,99	0,76	1,00	0,72	0,99	0,76	1,00	0,68	0,98	0,64	0,94	0,83	0,98	0,84	0,94	0,79	0,80	0,76	1,00	0,75
		16%	3,4	0,75	0,96	0,76	0,99	0,74	0,96	0,78	0,98	0,74	0,99	0,76	1,00	0,76	1,00	0,79	0,98	0,78	0,96	0,80	0,95	0,72	0,97	0,62	0,84	0,59	0,77	0,75	1,00

Der scheinbar verbleibende Unterschied im enantiodifferenzierenden Charakter der Gele unterschiedlicher Styrolmatrizen kann nach Betrachtung der GCB-Matrix auf statistische Fehler zurückgeführt werden. Dies ist insofern ein positives Ergebnis, als dass PPA-Gele mit 50% Styrolmatrix weitaus stabiler gegenüber anisotropen Quellvorgängen zu sein scheinen. Von den hier untersuchten SAG-Medien dieser Zusammensetzung wies keines schwerwiegende Risse auf.

Eine weitere mögliche Erklärung für die fehlende Eignung der 75% Styrolmatrix-Gele könnte eine Helixdeformation darstellen. Werden PPAs Druck ausgesetzt, so verfärben sie sich dunkel. Diese Beobachtung konnte des Öfteren bei der Präparation von LLC-Phasen gemacht werden. In Abbildung 4.61 sind drei gequollene Gele mit unterschiedlicher Styrolmatrix

gezeigt. Während sich die Proben mit 25 und 50% Styrolmatrix optisch ähneln, erscheint das Gel mit 75% Styrolmatrix deutlich dunkler. Dies erinnert an die angesprochene, druckinduzierte Verfärbung und kann als Hinweis auf eine Deformation der helikalen Strukturen aufgefasst werden. Hierfür müsste dann zwangsläufig der erhöhte Styrolgehalt verantwortlich sein. Diese Verfärbung wurde bereits von A. KRUPP beschrieben und könnte dessen fehlende enantiodifferenzierenden Eigenschaften der PPA@PS-Gele erklären.

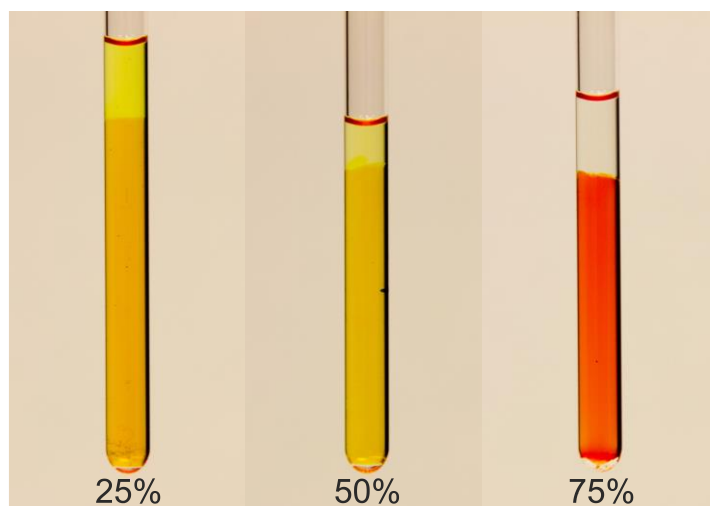


Abbildung 4.61 In THF- d_8 gequollene PPA-SAG-Medien unterschiedlichen Styrolmatrixgehalts.

4.2.5.4 Analytcompatibilität der PPA-SAG-Medien

Nachdem das enantiodifferenzierende Vermögen der SAG-Medien erfolgreich am Beispiel des IPC **8** demonstriert wurde, sollte die Analytcompatibilität anhand ausgewählter Testverbindungen ergründet werden. Um den Nachteil der langen Quelldauer zu umgehen, wurde aus vorhandenen SAG-Proben der gelöste Analyt IPC **8** durch mehrmaligen Lösungsmittelwechsel (1x täglich, 10x insgesamt) heraus gewaschen. Die Gele blieben über den gesamten Zeitraum stabil. Dies konnte schließlich auch in ^2H -NMR-Experimenten bewiesen werden. Allerdings zeigte sich eine Besonderheit: Während der vormals gelöste Analyt im Falle einer SAG-Probe mit 25% Styrolgehalt (SAG-**40+41**) vollständig auswaschbar war, zeigten sich bei einer 50%-SAG-Probe (SAG-**46+47**) immer noch deutliche IPC-Reste. Die Recyclebarkeit der SAG-Medien ist demnach nur eingeschränkt gegeben. Bei Verwendung niedriger Styrolmengen als Matrixadditiv können die Gele aber sehr wahrscheinlich mehrfach genutzt werden.

Als weiterer Analyt wurden aus der Stoffgruppe der Ketone die beiden Enantiomere des Campher **63** ausgewählt. Mit seinem starren Molekülgerüst eignet es sich ideal als Kandidat für SCST-Untersuchungen (*single conformer single tensor*). Die Superposition der beiden HSQC-CLIP-Spektren ist in Abbildung 4.62 gezeigt. Hierbei zeigte sich deutlich, dass jeweils IPC-Reste im Gel vorhanden waren. Die Extraktion der RDCs gelang jedoch in allen Fällen problemlos und in sehr guter Qualität. Das RDC-Balkendiagramm zeigt einen auffälligen Vorzeichenwechsel für C3/H3 und deutet somit bereits auf einen enantiodifferenzierenden Effekt hin.

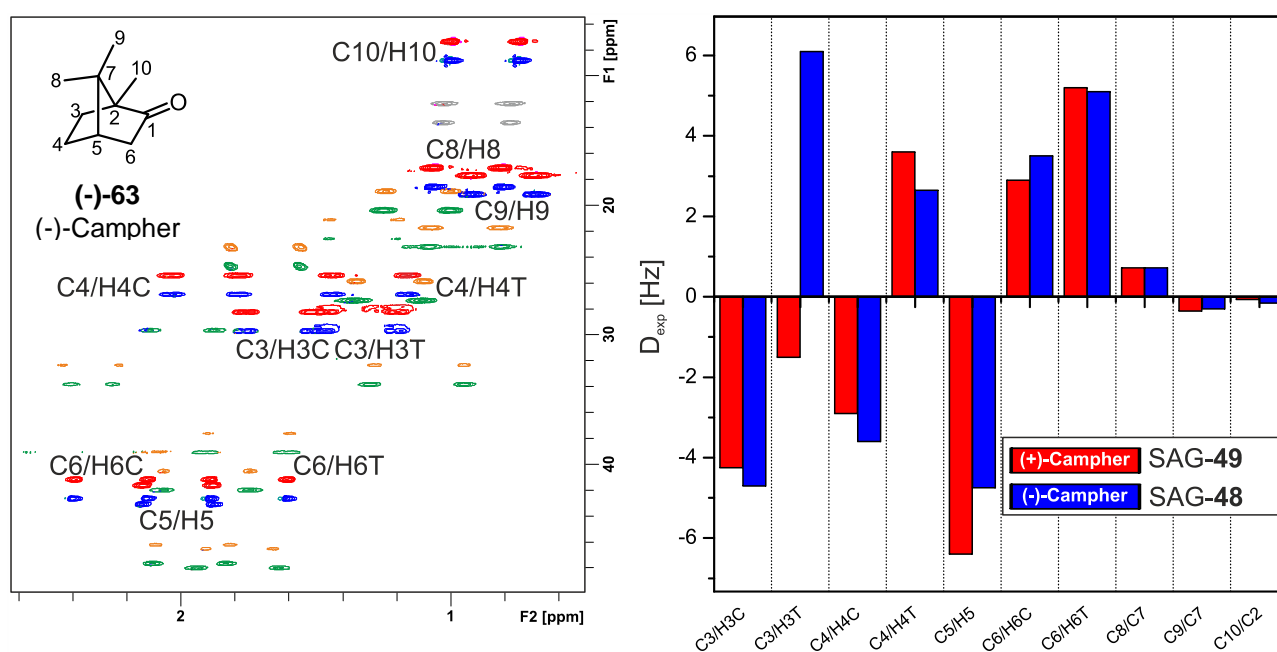


Abbildung 4.62 Superposition der HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, 300 K) von Campher (rot: (+)-Campher, SAG-51, $\Delta\nu_Q = 27$ Hz; blau: (-)-Campher, SAG-50, $\Delta\nu_Q = 28$ Hz). In grün und orange sind die Restsignale der IPC-Enantiomere eingefärbt. Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.

Die Auftragung der theoretischen Kopplungen gegen die per SVD-Analyse rückgerechneten RDCs ist in Abbildung 4.63 dargestellt. Für (+)-Campher (+)-**63** ist die Korrelation hervorragend, für dessen Enantiomer (-)-**63** immer noch sehr gut. Die Orientierbarkeit des Analyten ist somit gegeben, einen Hinweis auf eine mögliche Enantiodifferenzierung zeigte wie bereits beschrieben ein Vorzeichenwechsel für C3/H3. Um diesen Effekt zu quantifizieren wurde der GCB-Wert zwischen beiden Tensoren errechnet. Dieser weist mit $GCB = 0.689$ auf eine deutliche Enantiodifferenzierung hin, die die des nativen Polymers *poly-12* übersteigt ($GCB=0.932^{[49]}$). Dieser Befund ist besonders dahingehend erwähnenswert, als dass die Enantiodifferenzierung für IPC **8** niedriger ausfiel.

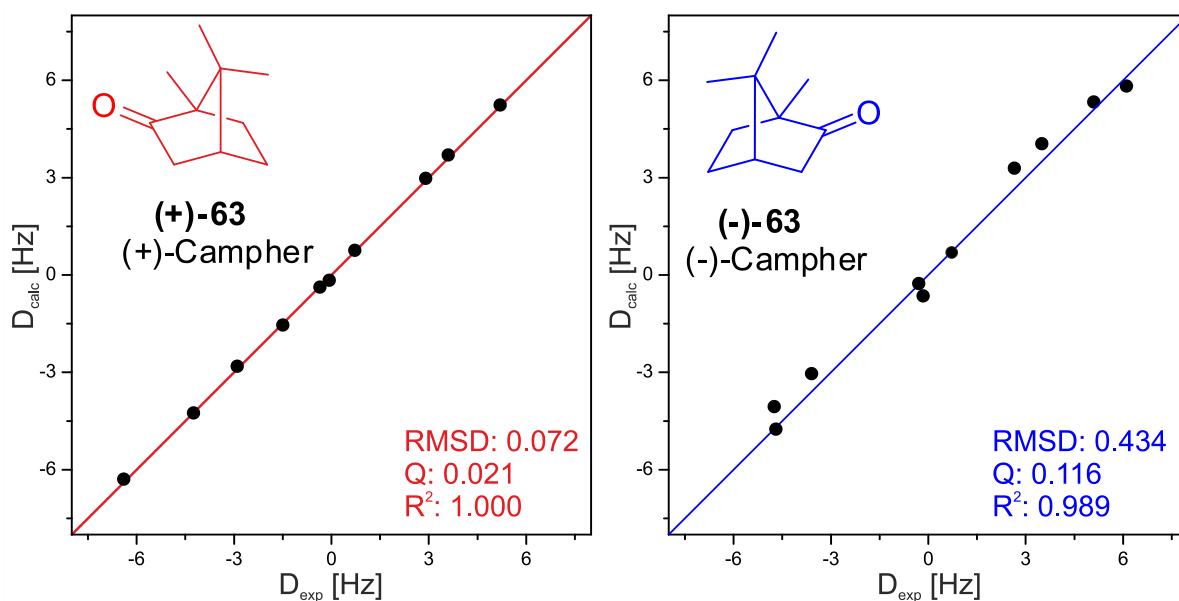


Abbildung 4.63 Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $^1D_{\text{CH}}$ mit den zurückgerechneten Werten für (+)-Campher (+)-63 (rot) und (-)-Campher (-)-63 (blau). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.

Anschließend wurden die Enantiomere des Kohlenwasserstoffs α -Pinen **46** untersucht. Wie eingangs des Kapitels erwähnt, konnte das vormalig in den verwendeten Gelen gelöste IPC im gestreckten Zustand vollständig heraus gewaschen werden. Die Superposition beider HSQC-CLIP-Spektren ist in Abbildung 4.64 gezeigt.

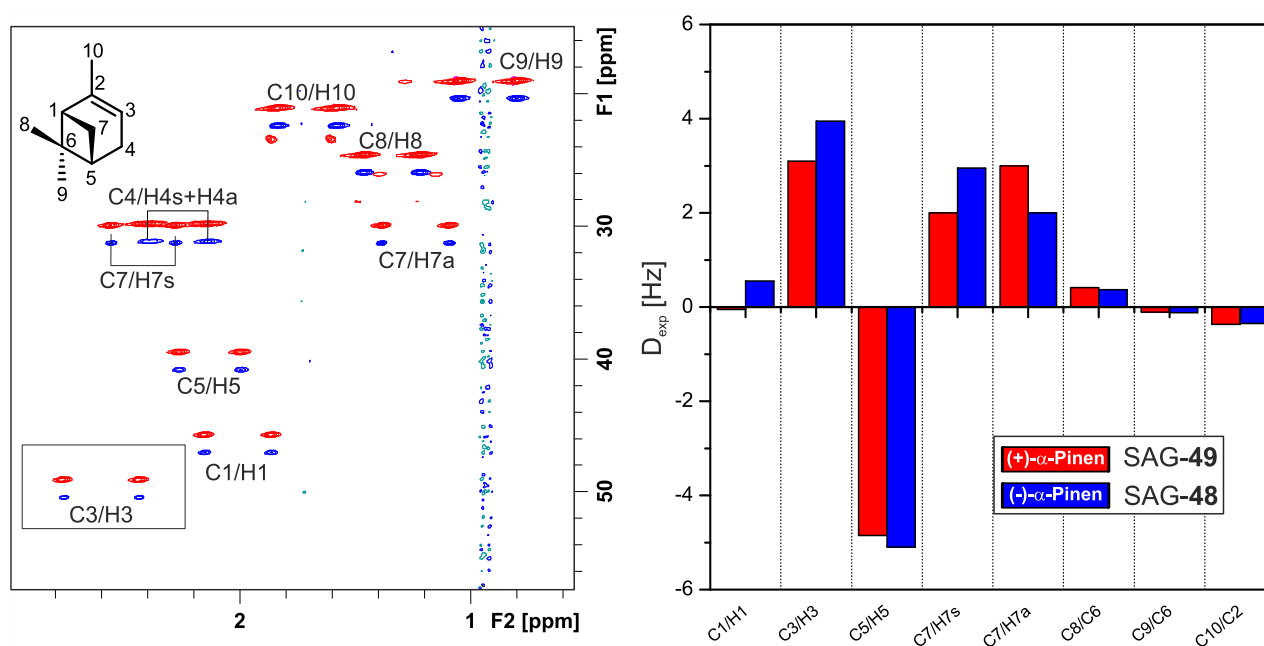


Abbildung 4.64 Superposition der HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, 300 K) von α -Pinen (rot: (+)- α -Pinen, SAG-49, $\Delta v_Q = 21$ Hz; blau: (-)- α -Pinen, SAG-48, $\Delta v_Q = 20$ Hz). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.

Es konnten nicht alle Kopplungen extrahiert werden, die beiden Methylenprotonen des Kohlenstoffs C4 überlagerten dermaßen stark, dass keine vernünftige Analyse möglich schien. Die übrigen RDCs wurden im Rahmen der SVD-Analyse in theoretische Kopplungen zurückgerechnet. Die lineare Korrelation ergab hierbei für beide Enantiomere hervorragende Werte (Abbildung 4.65).

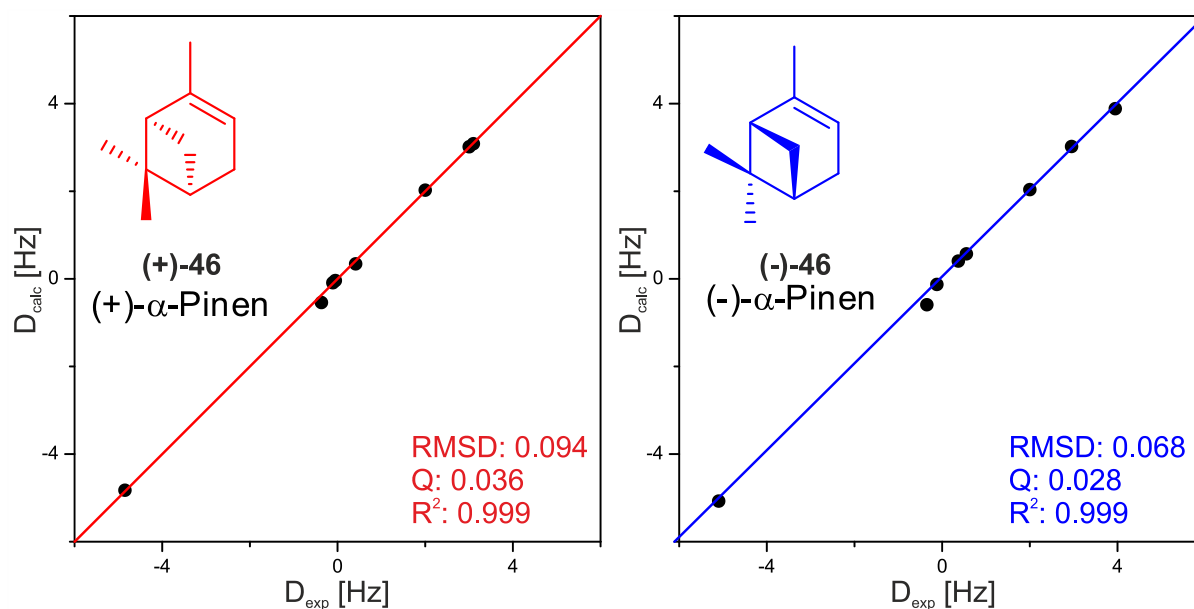


Abbildung 4.65 Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $^1D_{\text{CH}}$ mit den zurückgerechneten Werten für (+)- α -Pinen (+)-**46** (rot) und (-)- α -Pinen (-)-**46** (blau). Detaillierte Probenzusammensetzungen in Tabelle 6.17.

Der Vorzeichenwechsel für C1/H1 deutete auf eine schwache Enantiodifferenzierung hin. Mit einem GCB = 0.999 liegen jedoch quasi identische Orientierungen für beide Enantiomere vor. Diese Tatsache erscheint hinsichtlich der Abwesenheit jeglicher Wechselwirkungspartner in Form funktioneller Gruppen im Analyten als wenig verwunderlich.

Zwar konnte der Kohlenwasserstoff α -Pinen **46** nicht enantiodifferenzierend orientiert werden, dies gelang jedoch eindrucksvoll für den Alkohol IPC **8** und das Keton Campher **63**. Wie von A. KRUPP gezeigt werden konnte, orientieren LLC-Phasen des PPA-ValDec *poly-12* verschiedenste Analyten in enantiodifferenzierender Weise. Diese Substratbreite ist für die hier entwickelten SAG-Medien durchaus denkbar. Aufgrund der eingeschränkten Recyclebarkeit der SAG-Proben wurde jedoch auf die Untersuchung weiterer Stoffklassen verzichtet.

4.2.5.5 Einordnung der erhaltenen Ergebnisse in den Stand der Forschung

Zum Abschluss der Untersuchungen an den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten SAG-Medien soll eine vergleichende Einordnung in den Literaturbestand erfolgen. Zu Beginn der vorliegenden Dissertation lagen drei enantiodifferenzierende SAG-Medien vor:

- e⁻-Gelatine (LUY)^[170]
- PH*-Gel (GRIESINGER)^[172]
- cl-PBLG (THIELE)^[173]

Polymergele weisen gegenüber den flüssigkristallinen Phasen einige entscheidende Vorteile auf. Ein nicht zu verachtender Vorzug ist die einfache Handhabbarkeit ohne spezielles präparatives Know-How. Aus kommerzieller Sicht wären Polymergele sicherlich die einfachere Variante für den Endanwender.

Nichtsdestotrotz stellt der **Syntheseaufwand** ein wichtiges vergleichendes Kriterium dar. Sollte das gewünschte SAG-Medium nämlich nicht kommerziell verfügbar sein, wäre eine einfache Synthese durchaus wünschenswert. Mit acht Syntheseschritten und anschließender Polymerisation ist das hier entwickelte PPA-SAG-Medium mit dem größten synthetischen Aufwand aller enantiodifferenzierender Alignment-Medien verbunden. Die angeschlossene polymeranaloge Umsetzung samt Gelaufbereitung ist mit einer Dauer von drei Tagen jedoch relativ zeitsparend. Zudem werden keinerlei aufwändig herzustellende „Gussformen“ für die Synthese benötigt, diese erfolgt in Glasröhrchen. Da die Vernetzung durch einfache Temperaturerhöhung erfolgt, werden auch keine besonderen apparativen Anforderungen gestellt.

Das Edukt der e⁻-Gelatine ist bereits in seiner polymeren Form kommerziell erhältlich, es muss lediglich noch die Quervernetzung erfolgen. Diese läuft inklusive Trocknung zwar in drei Tagen ab, jedoch wird hierzu ein Elektronenbeschleuniger benötigt. Diese apparative Limitierung steht der Verbreitung dieses Mediums abseits kommerzieller Pfade im Wege.^[170]

Für die Herstellung des chiralen PH*-Gels werden fünf Syntheseschritte inklusive quervernetzender Polymerisation in Substanz benötigt. Hierfür muss zunächst aber ein spezieller Apparat zur Synthese zylindrischer Gele angefertigt werden.^[172] Dies gilt in ähnlicher Form für das vernetzte Homopolypeptid cl-PBLG, welches in eigens angefertigten

Teflonschraubröhrchen erhalten wird. Die Polymersynthese erfolgt ausgehend von Glutaminsäure in insgesamt drei Schritten. Die anschließende polymeranaloge Quervernetzung benötigt inklusive des angeschlossenen Trocknungsprozesses jedoch fast einen Monat.^[173]

Zusammengefasst stellt die Synthese des hier entwickelten PPA-SAG-Mediums in puncto synthetischer Anforderung den größten Aufwand dar. Hinsichtlich der apparativen Anforderungen zur Gelherstellung ist es aber das am einfachsten zu generierende Gel. Auch der zeitlich kurze Aufwand im Vergleich zu z.B. cl-PBLG stellt einen Vorteil dar.

Ein weiterer wichtiger Aspekt stellt die **Lösungsmittelkompatibilität** der untersuchten Gele dar. Mit DMSO-d₆ sind sowohl e⁻-Gelatine^[170] als auch das PH*-Gel^[172] verwendbar und somit mit dem Universallösungsmittel der Naturstoffanalytik kompatibel. cl-PBLG wird hingegen in CDCl₃ verwendet.^[173] Sicherlich ist das Spektrum anwendbarer Lösungsmittel hier noch erweiterbar, DMSO wird aller Voraussicht nach nicht dazu zählen. Ähnliches gilt für das PPA-SAG-Medium, welches neben CDCl₃ vor allem in THF-d₈ Anwendung findet.

Eine Verträglichkeit mit DMSO ist aber nur dann ein Vorteil gegenüber DMSO-inkompatiblen Medien wenn die **enantiodifferenzierenden Orientierungseigenschaften** vergleichbar sind. Hier fällt es nun schwer eine objektive Kenngröße zu finden auf deren Grundlage die vier Gele vergleichbar wären. Für e⁻-Gelatine ist bekannt dass die Enantiomere des Alanins unterschiedliche ²H-Resonanzfrequenzen aufweisen, eine Quantifizierung dieses Effekts im Sinne eines GCB-Wertes o.Ä. erfolgte hierbei aber nicht.^[170] Mit Intertensor-Winkeln von 11.3° ((+)-Mefloquin), 16.8° ((-)-Strychin) und 40.5° ((+/-)-Menthylamin) orientieren PH*-Gele zwar nur Analyten die eine Aminofunktion enthalten enantiodifferenzierend, diese jedoch mit teils sehr guter Signifikanz.^[172] Ein direkter und quantifizierbarer Vergleich, der im Rahmen der vorliegenden Dissertation entwickelten SAG-Medien, kann nur gegenüber cl-PBLG angestellt werden, da in beiden Gele die Enantiomere des IPC untersucht wurden (Abbildung 4.66). Mit einem GCB-Wert von 0.87 für IPC weist cl-PBLG eine deutlich verbesserte Enantiodifferenzierung auf als dessen natives Polymer PBLG (GCB = 0.99).^[173] Das enantiodifferenzierende Orientierungsverhalten ist innerhalb der hier entwickelten Gele gegenüber cl-PBLG sogar nochmals ausgeprägter. An die hervorragende, nahezu orthogonale Orientierung des nativen Polymers PPA-ValDec *poly-12* (GCB = 0.04) reicht es aber nicht heran.

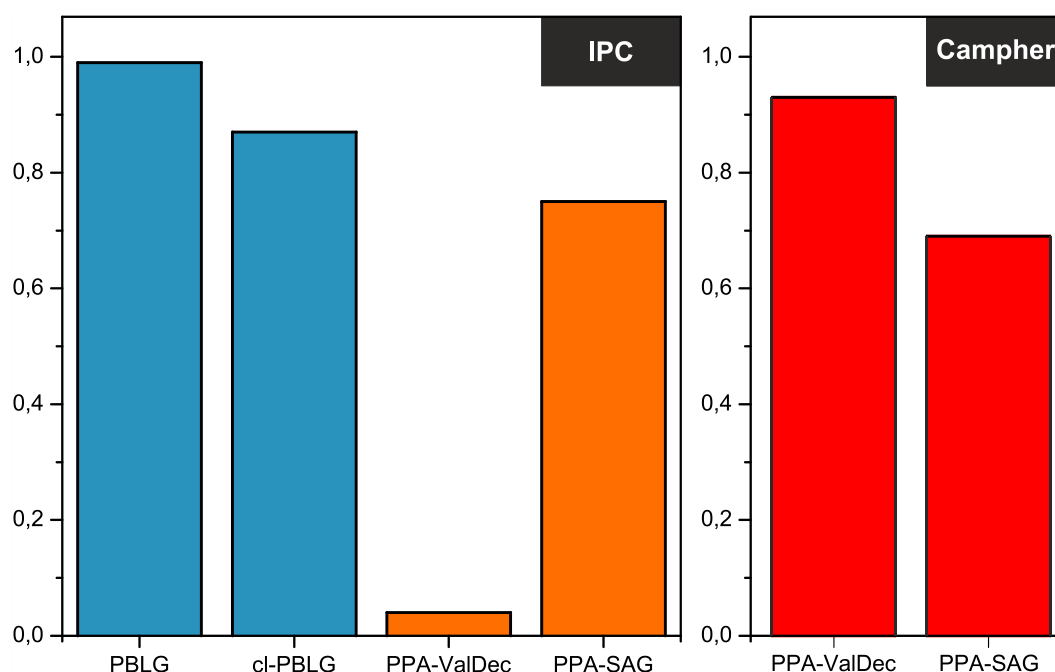


Abbildung 4.66 GCB-Balkendiagramm für die beiden enantiodifferenzierenden SAG-Medien cl-PBLG und das in dieser Arbeit entwickelte PPA-Gel inklusive ihrer nativen Polymere (GCB-Wert für LLC-Phasen). Links: IPC, rechts: Campher.

Allerdings konnte für das Keton Campher eine verbesserte Enantiodifferenzierung gegenüber PPA-ValDec *-poly-12* erreicht werden. Dessen $GCB = 0,93$ konnte in diesem Fall deutlich verbessert werden ($GCB = 0,69$). Eine Einordnung des enantiodifferenzierenden Charakters der PPA-SAG-Medien anhand anderer Analyten, auch gegenüber den beiden anderen, literaturbekannten Gelen, kann bislang nicht getroffen werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass weitere Stoffklassen in enantiodifferenzierender Weise orientiert werden, sowie dies für PPA-ValDec *poly-12* der Fall ist.

Zusammengefasst stellen die im Rahmen der vorliegenden Dissertation entwickelten PPA-SAG-Medien eine leistungsfähige Erweiterung des Angebots an enantiodifferenzierenden Gelen dar. Zwar gestaltet sich der synthetische Aufwand als verhältnismäßig groß, dies fällt jedoch bei der zu erwartenden Analytkompatibilität und den sehr guten Enantiodifferenzierungen kaum ins Gewicht. Um die SAG-Medien aber einer breiten Masse an Spektroskopikern zur Verfügung zu stellen, sollte dringend über eine Kommerzialisierung des Produkts nachgedacht werden. Die Hürde der aufwändigen Synthese wäre damit umgangen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Dissertation war die Entwicklung neuartiger Alignment-Medien auf Poly(phenylacetylen)-Basis (PPA) zum Einsatz in der RDC-basierten Strukturaufklärung (RDC = *residual dipolar coupling*). Auf Grundlage der zahlreichen, im AK REGGELIN entwickelten Poly(phenylacetylenen) sollte die Eignung und das Potential von gemischten LLCs (LLC = *lyotropic liquid crystals*) als Alignment-Medien überprüft werden. Zudem sollten die hervorragenden enantiodifferenzierenden Eigenschaften des PPA-ValDec ***poly-12*** auf ein dem SAG-Prinzip (*strain induced alignment in a gel*, vgl. Kapitel 2.4.2) zugrundeliegenden Orientierungsmedium übertragen werden. Hierbei wurden folgende Ziele erreicht:

- Monomersynthese und Polymerisation fünf unterschiedlicher Poly(phenylacetylene)
- Präparation und Untersuchung fünf verschiedener mLLC-Systeme (mLLC = *mixed lyotropic liquid crystals*)
 - Charakterisierung zweier mischbarer PPA-mLLCs (PPA-Ala/Val und PPA-Val/Ser)
 - Charakterisierung dreier zweiphasiger mLLCs, unter anderem anhand eines ^{13}C -Image-Experiments (Kooperation mit M. RELLER (AK LUY))
 - Untersuchung aller Mischphasen hinsichtlich ihrer Orientierungseigenschaften am Beispiel ausgewählter Modell-Analyten
 - Nachweis eines abweichenden Orientierungsverhaltens einiger mLLC-Teilphasen gegenüber den korrespondierenden Reinphasen
 - Thermoresponsive Schaltbarkeit einer Teilphase zum Wechsel zwischen anisotropem und isotropem Charakter der Phase
 - Verbesserung des Zeit-Nutzen-Verhältnisses durch simultane Bestimmung zweier Tensoren aus einer NMR-Probe

- Synthese dreier quervernetzbarer Monomere, zwei davon literaturunbekannt, sowie eines literaturunbekannten Bisbenzophenons als potentieller Universal-quervernetzer
 - Untersuchungen zur Quervernetzung statistischer Copolymere auf Phenylacetylenbasis; zwei von vier Methoden führten zur erfolgreichen Vernetzung unter den gegebenen Umständen
- Entwicklung eines Komposit-Materials, dass sehr gute Orientierungseigenschaften bei hervorragender mechanischer Stabilität zeigt
 - Studie zur Anpassung der Herstellungsparameter im Hinblick auf eine Durchmesseroptimierung

Im Folgenden sollen die erhaltenen Ergebnisse detailliert vorgestellt werden.

5.1.1 Lyotrop-flüssigkristalline Mischkristalle: mLLCs

In Anlehnung an die Arbeiten von LESOT^[117] zu Mischkristallen aus Homopolypeptiden sollten solche Systeme auf Poly(phenylacetylene) angewandt werden (Abbildung 5.1).

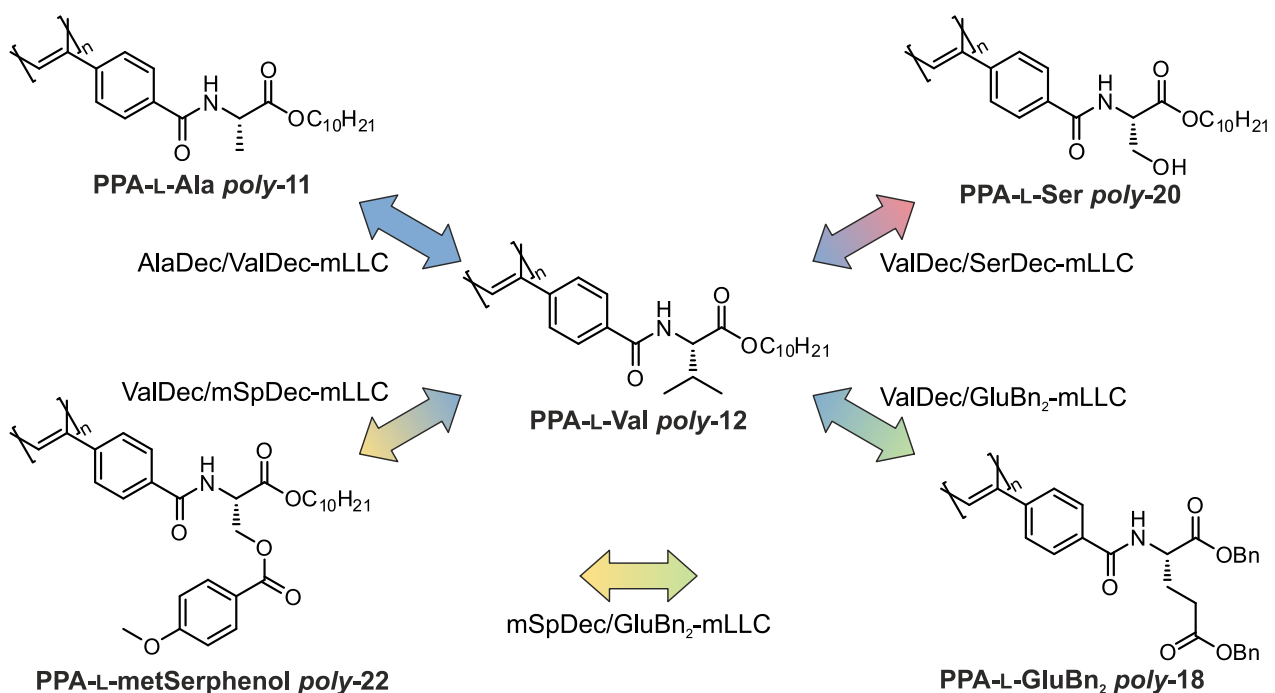


Abbildung 5.1 In der Dissertation untersuchte PPA-mLLC-Systeme.

Im AK REGGELIN standen zu Beginn der vorliegenden Dissertation einige interessante Vertreter dieser Polymerklasse zum Einsatz in CDCl_3 -basierten Alignment-Medien zu Verfügung (vgl. Kapitel 3). Dieses Spektrum wurde in von dieser Arbeit unabhängigen Studien stetig erweitert. Auf Grundlage der in Kapitel 4.1 angestellten Überlegungen wurden insgesamt fünf unterschiedliche PPA-Mischungen untersucht (Abbildung 5.2).

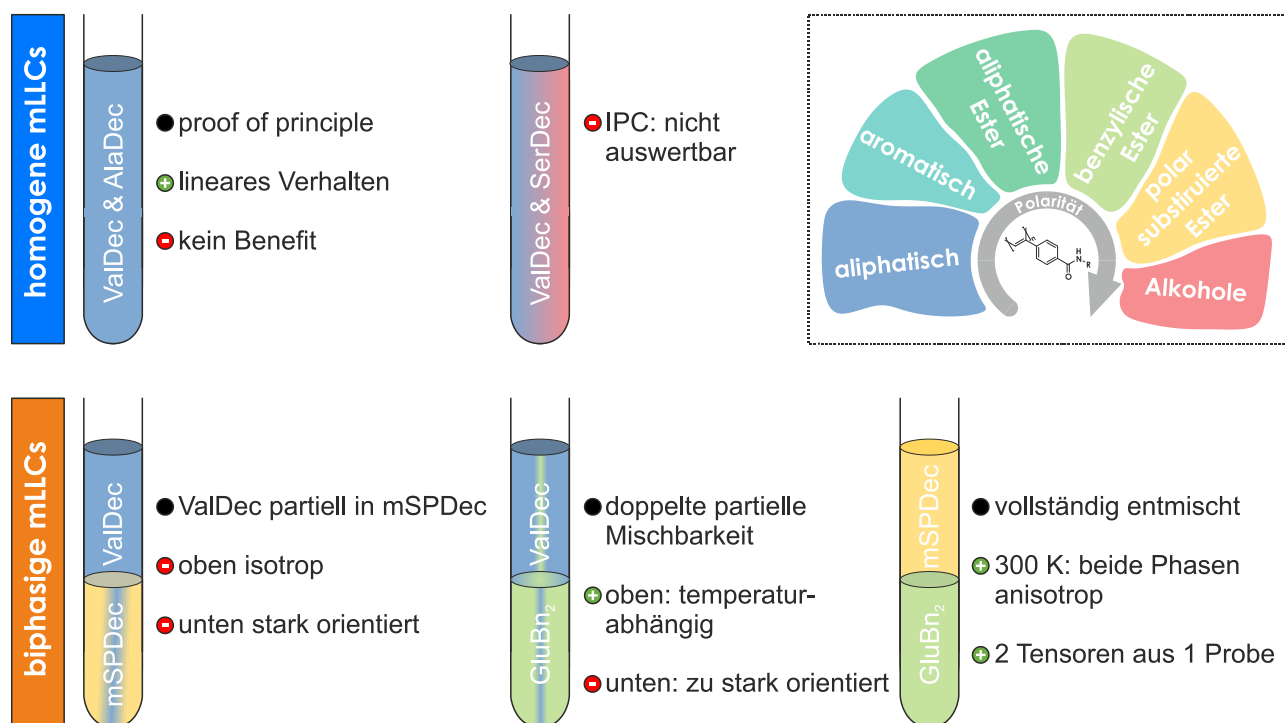


Abbildung 5.2 Im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersuchte mLLCs. Die Systeme sind schematisch dargestellt und nach Mischbarkeit sortiert. Oben: homogene mLLCs, unten: biphasige mLLCs. Farbverläufe in den biphasigen Gemischen deuten eine partielle Mischbarkeit an.

Für das mLLC-System **Val/Ala-mLLC**, bestehend aus den beiden aliphatisch substituierten PPAs ValDec und AlaDec, besteht über den vollständigen Molenbruch eine uneingeschränkte Mischbarkeit.^[179] Der wichtige Parameter der kritischen Konzentration (c_{krit}) hing hierbei von der Komponente mit der höheren c_{krit} ab. Reinphasen des PPA-AlaDec orientieren die Enantiomere des IPC **8** zu stark um verlässliche RDCs zu bestimmen. Aus diesem Grund musste für dieses Beispiel der Modellanalyt α -Pinen **46** verwendet werden. Hierbei konnte über den gesamten Mischbereich ein linearer Zusammenhang der Enantiodifferenzierung zwischen den Reinphasen und den Mischungen gefunden werden. Dies bestätigte die Annahme, dass apolare Analyten keine Präferenz gegenüber ähnlich substituierten PPAs zeigen.

Für den Fall unterschiedlich polar substituierter LLC-bildender Polymere vermutet LESOT, dass sich ein polarer Analyt bevorzugt in Gegenwart der polaren Komponente aufhält. Versuche, dies anhand des Systems **Val/Ser-mLLC** auf Poly(phenylacetylene) anzuwenden misslingen aufgrund des starken Orientierungsverhaltens des PPA-SerDec. Es konnten lediglich für das Enantiomer (-)-IPC aussagekräftige RDCs in mLLCs geringen SerDec-Anteils generiert werden. Die Qualität der linearen Regression nahm im Gegensatz zu PPA-ValDec-LLCs stark ab, sodass festgehalten werden muss, dass sich dieses Mischphasensystem nicht zur Untersuchung polarer Analyten eignet (siehe Abschnitt 4.1.3.2).

Auf der Suche nach weniger polar substituierten PPAs fiel die Wahl auf das äußerst interessante PPA-metSerphenol.^[138] Hierbei wurde die Entdeckung gemacht, dass **Val/mSp-mLLCs** unmischbar sind und biphasige Systeme bilden (Abbildung 5.3 links).

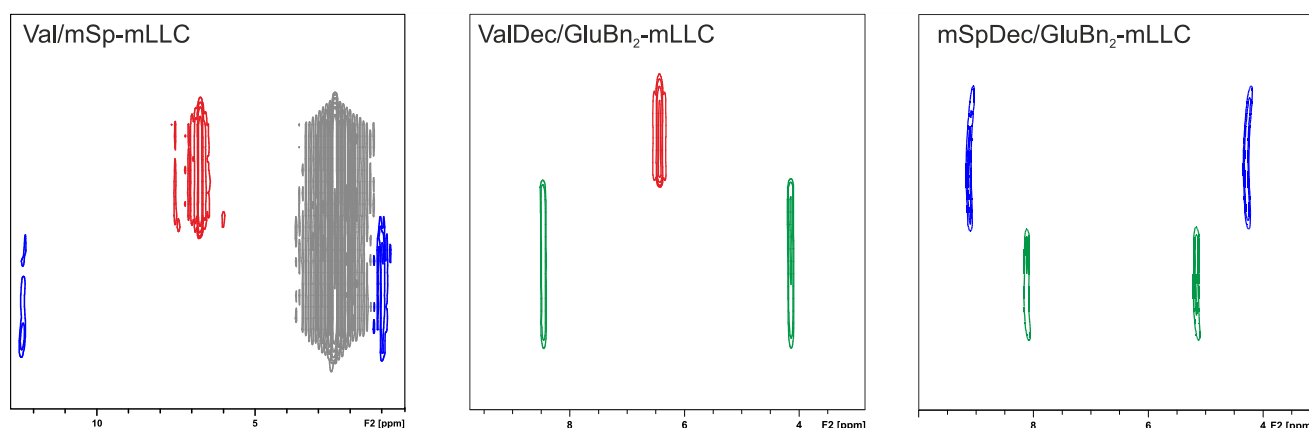


Abbildung 5.3 ^2H -Imaging-Experimente der im Rahmen der Dissertation entwickelten biphasigen mLLCs. Links: PPA-ValDec/PPA-metSerphenolDec, Mitte: PPA-ValDec/PPA-GluBn₂, rechts: PPA-metSerphenolDec/PPA-GluBn₂.

Mit Hilfe des phasenkodierten, orts aufgelösten HSQC-CLIP-Experiments konnten die jeweiligen Teilphasen untersucht werden. Leider konnten hierbei aber keine aussagekräftigen RDCs erhalten werden. Die obere, PPA-ValDec-haltige Phase war nicht in einen vollständig anisotropen Zustand zu bringen, obwohl die korrespondierende Reinphase bei der verwendeten Konzentration bereits bei 300 K vollständig anisotrope LLCs bildet. In der unteren, PPA-metSerphenol-haltigen Phase konnte derweil aufgrund starker Orientierung keine ausreichende Spektrenqualität erhalten werden. Die Summe der Beobachtungen ließ auf eine Abweichung der LLC-Eigenschaften aufgrund partieller Durchmischung deuten. In Zusammenarbeit mit M. RELLER (AK LUY) konnte mittels eines ^{13}C -Image-Experiments gezeigt werden, dass in der mSp-Teilphase ein gewisser Anteil ValDec enthalten ist – umgekehrt

jedoch nicht. Dies ging offensichtlich mit einer Verdrängung des Lösungsmittels aus der unteren Phase einher. Effektiv lagen somit zwei unterschiedlich stark konzentrierte LLCs vor (siehe Abschnitt 4.1.3.3).

Mit der Absicht ein weiteres, biphasiges System zu generieren wurde im weiteren Verlauf **ValDec/GluBn₂-mLLC** untersucht. In der Tat bildete sich auch hier ein biphasiges System aus (Abbildung 5.3 Mitte). Hierbei konnte für die obere, wiederum PPA-ValDec-haltige Teilphase ein thermoresponsives Verhalten gefunden werden. Es wurden RDCs in sehr guter Qualität für beide IPC-Enantiomere bestimmt. Aufgrund starker Orientierungseffekte in der unteren Teilphase konnten hier lediglich für (-)-IPC zufriedenstellende lineare Korrelationen zwischen theoretischen und experimentellen RDCs gefunden werden. Der Tensorvergleich offenbarte hierbei unterschiedliche Orientierungen der jeweiligen Segmente in Relation zu den korrespondierenden Reinphasen (Abbildung 5.4).

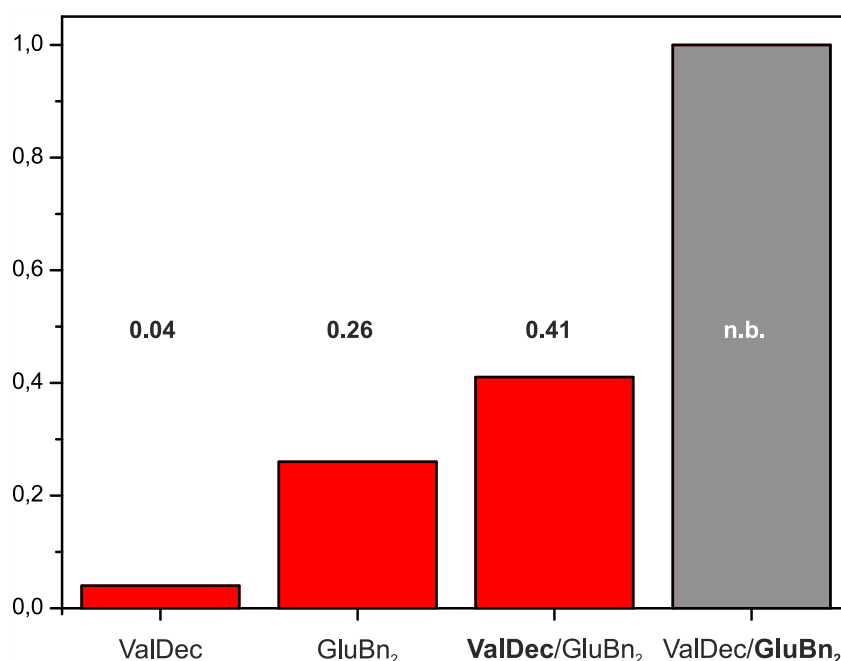


Abbildung 5.4 GCB-Balkendiagramm für IPC von PPA-ValDec, PPA-GluBn₂ und deren Mischkristall ValDec/GluBn₂-mLLC. Die jeweils betrachtete Teilphase ist markiert.

Dieser Befund lässt sich nur mit einer gegenseitigen, partiellen Durchdringung der Polymere untereinander erklären. Derlei Hinweise konnten indes nicht in einem ¹³C-Image gefunden werden. Möglicherweise liegt der Anteil an „Fremdpolymer“ unterhalb der Bestimmungsgrenze der relativ unempfindlichen ¹³C-NMR-Spektroskopie. Für solche Analyten aber, die im Gegensatz zu IPC in beiden enantiomeren Formen und in beiden Phasen gut

orientiert werden können, eröffnet dieses System einen enormen Mehrwert. Aus einem Analyten könnten mit Hilfe von zwei Polymeren in drei Proben (ValDec/GluBn₂-mLLC, ValDec-LLC, GluBn₂-LLC) insgesamt vier orthogonale Tensoren bestimmt werden (1-2-3-4-Methode). Dies käme einer Verdopplung des Informationsgehalts bei einer Präparationszeiterparnis von 33% gleich (siehe Abschnitt 4.1.3.4).

Zum Abschluss dieses Teilprojekts wurde schließlich das Verhalten der beiden polar substituierten Poly(phenylacetylene) PPA-metSerphenol und PPA-GluBn₂ untersucht. Trotz struktureller Gemeinsamkeiten (Benzylester) entmischten sich die jeweiligen Phasen des **mSpDec/GluBn₂-mLLC** vollständig (Abbildung 5.3 rechts). Es konnten keinerlei Anhaltspunkte auf eine partielle Durchdringung gefunden werden. Dies äußerte sich vor allem in der sehr guten Übereinstimmung der heterochiralen Vergleiche der IPC-Enantiomere. Die beiden verwendeten Polymere weisen eine ähnliche kritische Konzentration auf, hieraus resultierte die vollständige Anisotropie beider Phasen bei geeigneten Konzentrationen und 300 K. Die bereits vorgestellte 1-2-3-4-Methode konnte damit auf dieses System nicht angewendet werden. Dennoch kann mittels dieses Systems eine Halbierung des präparativen Aufwands bei der Phasenherstellung erzielt werden (siehe Abschnitt 4.1.3.5).

5.1.2 Helikal-chirale SAG-Medien

Ein weiteres Ziel der Dissertation war die Übertragung der hervorragenden enantiodifferenzierenden Eigenschaften des PPA-ValDec *poly-12* auf ein SAG-System. Zu diesem Zweck galt es einen effizienten Vernetzungsmechanismus für Poly(phenylacetylene) zu entwickeln. Aus den in Kapitel 3 erdachten Quervernetzungsmöglichkeiten wurden unter anderem folgende Additionsreaktionen (Abbildung 5.5) eingesetzt.

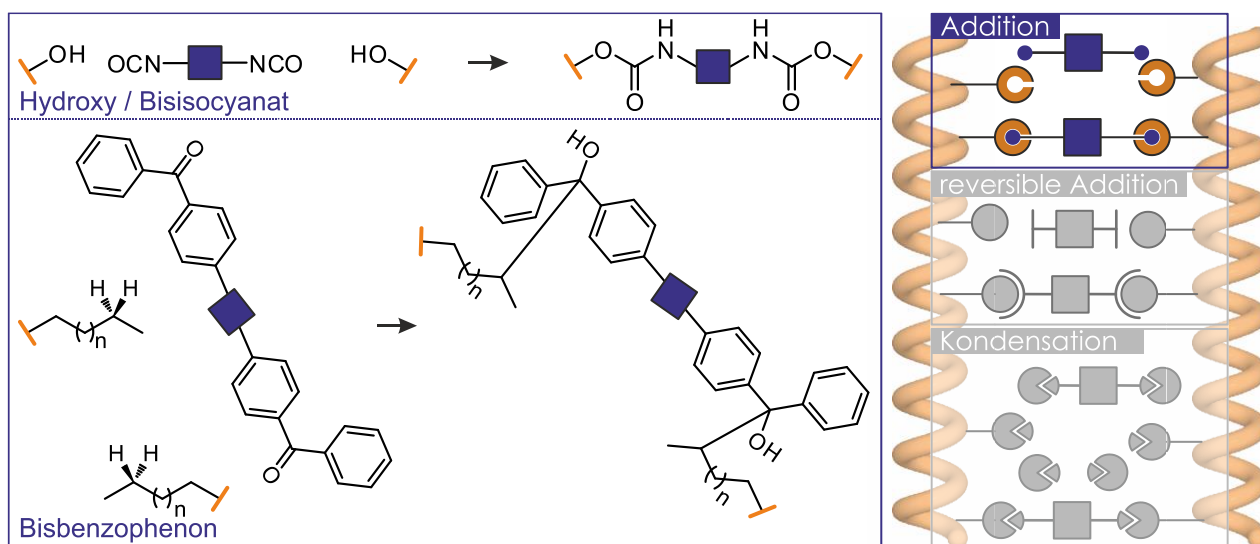


Abbildung 5.5 In der Dissertation untersuchte Additionsreaktionen zur Vernetzung von Poly(phenylacetylenen). Links oben: hydroxysubstituierte Seitenketten werden mittels Bisocyanat vernetzt. Links unten: Radikalische, photoinduzierte Vernetzung mittels eines Bisbenzophenons. Rechts: Schematische Darstellung möglicher Vernetzungsmethoden, nicht verfolgte Strategien (vgl. Kapitel 3) sind ausgegraut.

Die Idee der Quervernetzung hydroxyfunktionalisierter Poly(phenylacetylene) mit einem Bisocyanat führte zur teil-erfolgreichen Synthese von Gelen (Abbildung 5.6). Jedoch waren diese nicht zylindrisch und nicht in ein NMR-Röhrchen einzubringen. Des Öfteren kam es vor Abschluss der Homogenisierung zur Vergelung der Polymerlösungen. Dieses Problem konnte selbst durch vorherige Homogenisierung der Polymerlösung und anschließender Bisocyanat-Zugabe nicht behoben werden. Die Reaktion erwies sich als zu schnell um kontrolliert Gele herzustellen (siehe Abschnitt 4.2.1.3).

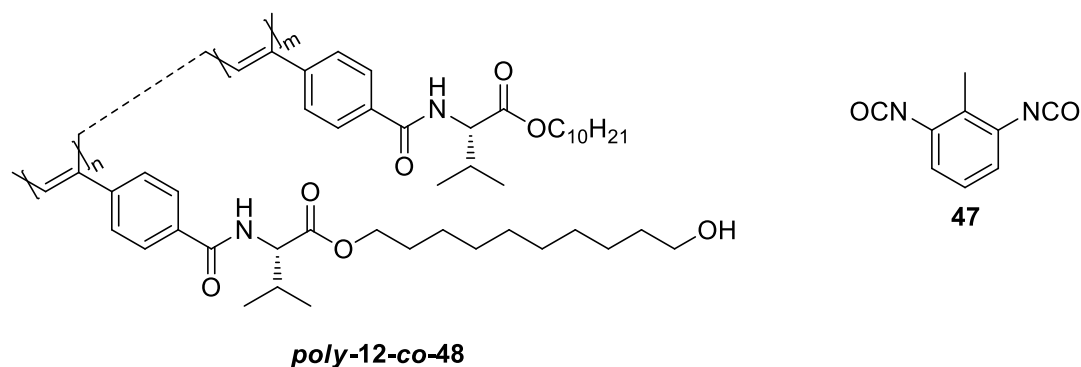


Abbildung 5.6 Das statistische, hydroxyfunktionalisierte Co-Poly(phenylacetylen) wurde mittels des Bisisocyanat TDI **47** quervernetzt.

Im weiteren Verlauf wurde eine Strategie verfolgt, die die Synthese statistischer Copolymere überflüssig machen sollte. Mittels eines UV-aktivierbaren Universalvernetzters können Polymere radikalisch vernetzt werden (Abbildung 5.7). In Vorversuchen auf Glasträgerplatten konnte jedoch keine ausreichende Vernetzung festgestellt werden. Zudem erwies sich die Löslichkeit des Bisbenzophenons in CHCl_3 und THF als potentiell limitierender Faktor. Aus diesen Gründen wurde auf eine Fortsetzung des Projektes verzichtet (siehe Abschnitt 4.2.2.2).

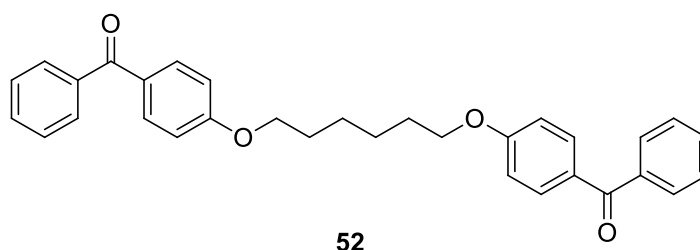


Abbildung 5.7 Das hergestellte Bisbenzophenon **52** könnte prinzipiell als universeller Quervernetzer dienen, aufgrund zu geringer Löslichkeit und der Inkompatibilität mit Polyisocyaniden wurde dieser Ansatz jedoch verworfen.

Neben den vorgestellten Additionsreaktionen wurde versucht, entsprechend funktionalisierte Poly(phenylacetylene) mittels Kettenwachstumsreaktionen zu vernetzen (Abbildung 5.8).

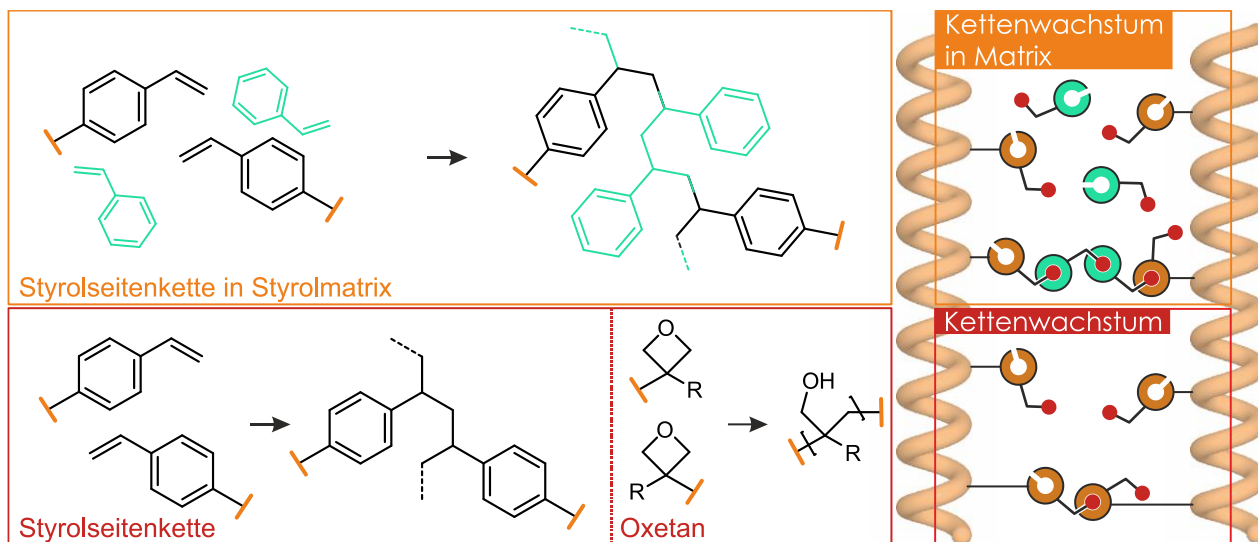


Abbildung 5.8 In der Dissertation untersuchte Kettenwachstumsreaktionen zur Vernetzung von Poly(phenylacetylen). Links oben: letztlich erfolgreiche Quervernetzung styrolfunktionalisierter Seitenketten in einer Styrolmatrix. Links unten: Direkte Quervernetzung der styrolfunktionalisierten Seitenketten. Mitte unten: photoinduzierte Vernetzung von oxetanfunktionalisierten Seitenketten.

Parallel zu den oben vorgestellten Versuchen zur photoinduzierten Quervernetzung mittels des Bisbenzophenons wurden zudem oxetanfunktionalisierte Poly(phenylacetylene) mit Hilfe einer Photosäure vernetzt. Hierbei konnte sowohl auf das Homopolymer *poly-56* als auch auf ein statistisches Copolymer *poly-12-co-56* zurückgegriffen werden (Abbildung 5.9). Die Voruntersuchungen auf Glasträgerplatten waren vielversprechend, weshalb Unternehmungen angestrebt wurden, dies auf ein Protokoll zur Herstellung von PPA-Sticks zu übertragen. Hierfür wurde ein lichtstarker UV-Reaktor (700W) eingesetzt um eine gute Ausbeute bezüglich des Kettenstarts in der hochkonzentrierten Polymerlösung zu garantieren. Es war zu vermuten, dass Poly(phenylacetylene) nur wenig UV-stabil sind, weshalb ein Kompromiss zwischen Belichtungsdauer und Quervernetzungsdauer gefunden werden musste. Es zeigte sich allerdings, dass eine deutliche Degradierung des Polymerrückgrats einsetzte bevor eine Quervernetzung beobachtbar war. Dies äußerte sich in der deutlichen Verdunkelung der eingesetzten Polymerlösung. Aufgrund der offensichtlichen Inkompatibilität von Poly(phenylacetylenen) mit UV-Licht wurden auch diese Bemühungen eingestellt (siehe Abschnitt 4.2.3.3).

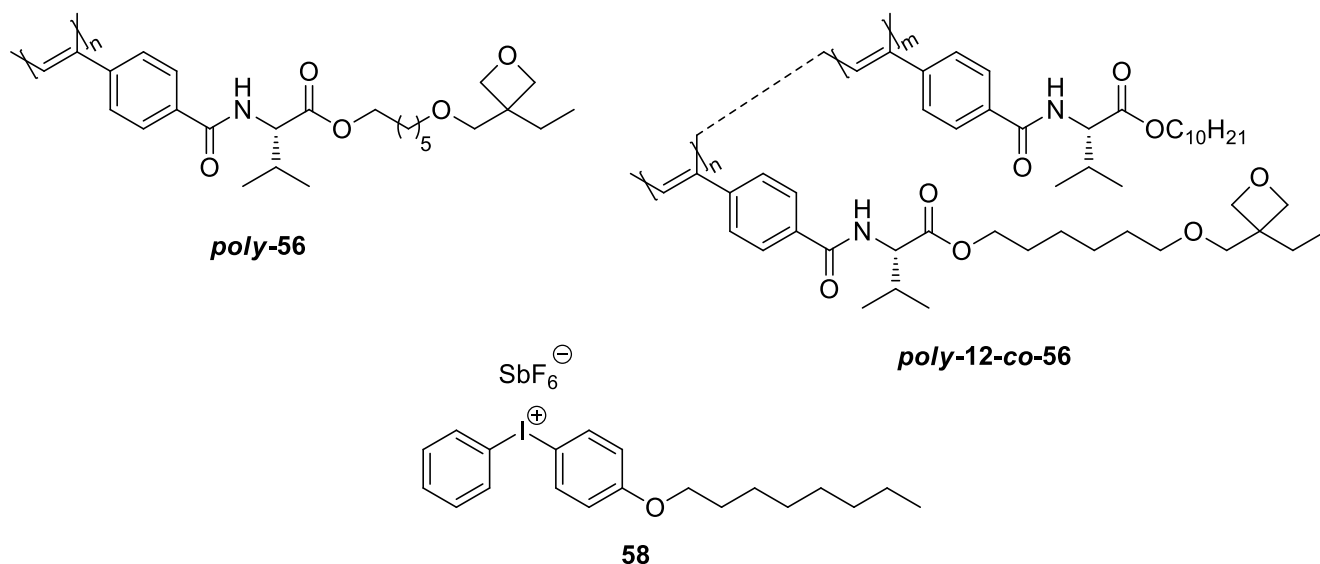


Abbildung 5.9 Die oxetanfunktionalisierten Polymere **poly-56** und **poly-12-co-56** wurden erfolgreich im Film quervernetzt. Die Kettenreaktion wurde hierbei durch die Photosäure [(4-Octyloxy)phenyl]phenyliodonium-Hexafluorantimonat **58** initiiert, eine Übertragung auf SAG-Systeme misslang jedoch.

Bereits in der Dissertation von ALEXIS KRUPP wurde das styrolfunktionalisierte, statistische Copolymer **poly-12-co-28** vorgestellt (Abbildung 5.10).^[49] Dieses wurde zum einen direkt, zum anderen in Styrollösung vernetzt. Während die direkt vernetzten Gele durchweg Rissbildung zeigten, konnten die in PS-Matrix fixierten PPA-Gele zwar stabil gequollen werden, jedoch ging dies mit dem Verlust des enantiodifferenzierenden Potentials einher.

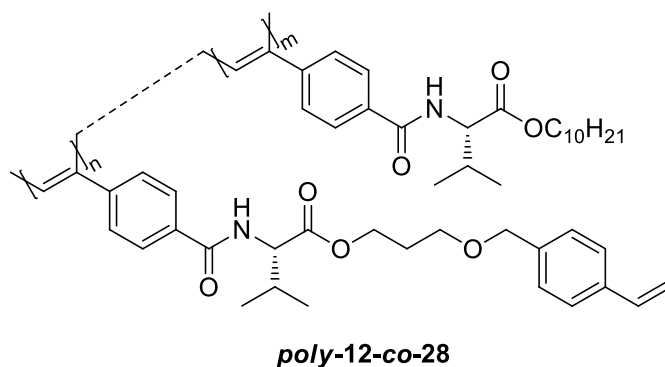


Abbildung 5.10 Das statistische Copolymer **poly-12-co-28** kann über die Styrolseitenkettenfunktionalisierung radikalisch vernetzt werden.

Diese Idee aufgreifend wurde zunächst versucht durch Parameteroptimierung die direkte Vernetzung der Copolymere zu quellstabilen Gelen zu forcieren. Hierbei konnten zwar Erfolge erzielt werden, jedoch gelang es nicht ein verlässliches und reproduzierbares System zur

SAG-Herstellung zu etablieren. Dies konnte final jedoch durch die Entwicklung eines Kompositmaterials erreicht werden, welches die Quellstabilität der in reinem Styrol vernetzten PPAs bei Beibehaltung der Enantiodiskriminierung ermöglichte. Statt in reinem Styrol wurde in THF/Styrol-Gemischen vernetzt. Hierdurch wurde der PPA-Gehalt der Gele erhöht (siehe Abschnitt 4.2.4.3).

In einer breit angelegten Studie zur Optimierung der RDC-Größenordnungen wurden diverse Gelparameter variiert. Maßgeblichen Einfluss auf die erhaltene Kopplungsgröße hatte hierbei der Geldurchmesser. Schlussendlich konnten für IPC dipolare Restkopplungen von nahezu 30 Hz erhalten werden. Spektrenqualität und Enantiodifferenzierung sind über einen breiten Bereich unempfindlich gegen Veränderungen in den Herstellungsparametern. Sehr gute, reproduzierbare Ergebnisse wurden in den folgenden Bereichen gefunden (vgl. Abschnitt 4.2.5.2 f.).

- **25-50% Styrolmatrix**
- **10-18% Styrolfunktionalisierung im Copolymer**
- **20-25% Gewichtsprozent der Polymerlösung**
- **3-6 mg AIBN je g Lösungsmittel**

Die entwickelten PPA-SAG-Medien hinsichtlich der RDC-Größenordnung im selben Bereich wie die korrespondierenden LLC-Phasen (siehe Abschnitt 4.2.5). Dieser Erfolg ist als umso höher zu bewerten, als dass die induzierte Anisotropie allein von der uniaxialen Streckung an der NMR-Rohrglaswand herrührt. Durch die zielgerichtete Synthese von PPA-SAG-Medien kleineren Durchmessers könnte deren Potential mittels geeigneter Apparate^[148, 150, 151] weiter ausgebaut werden. Mit den Campher-Enantiomeren wurde zudem eine weitere Stoffklasse in sehr guter Enantiodifferenzierung orientiert, was eine breite Analytkompatibilität andeuten könnte.

5.2 Ausblick

Die in der vorliegenden Dissertation erarbeiteten Ergebnisse werfen ihrerseits neue Fragestellungen auf. Des Weiteren bestehen weiterhin zu überwindende Problemstellungen, deren Beantwortung den Umfang der Dissertation überstiegen hätte. Impulse für die Beantwortung einiger dieser Fragen im Rahmen weiterer Untersuchungen soll das nun folgende Kapitel geben.

5.2.1 Kombination weiterer PPAs zu mLLCs

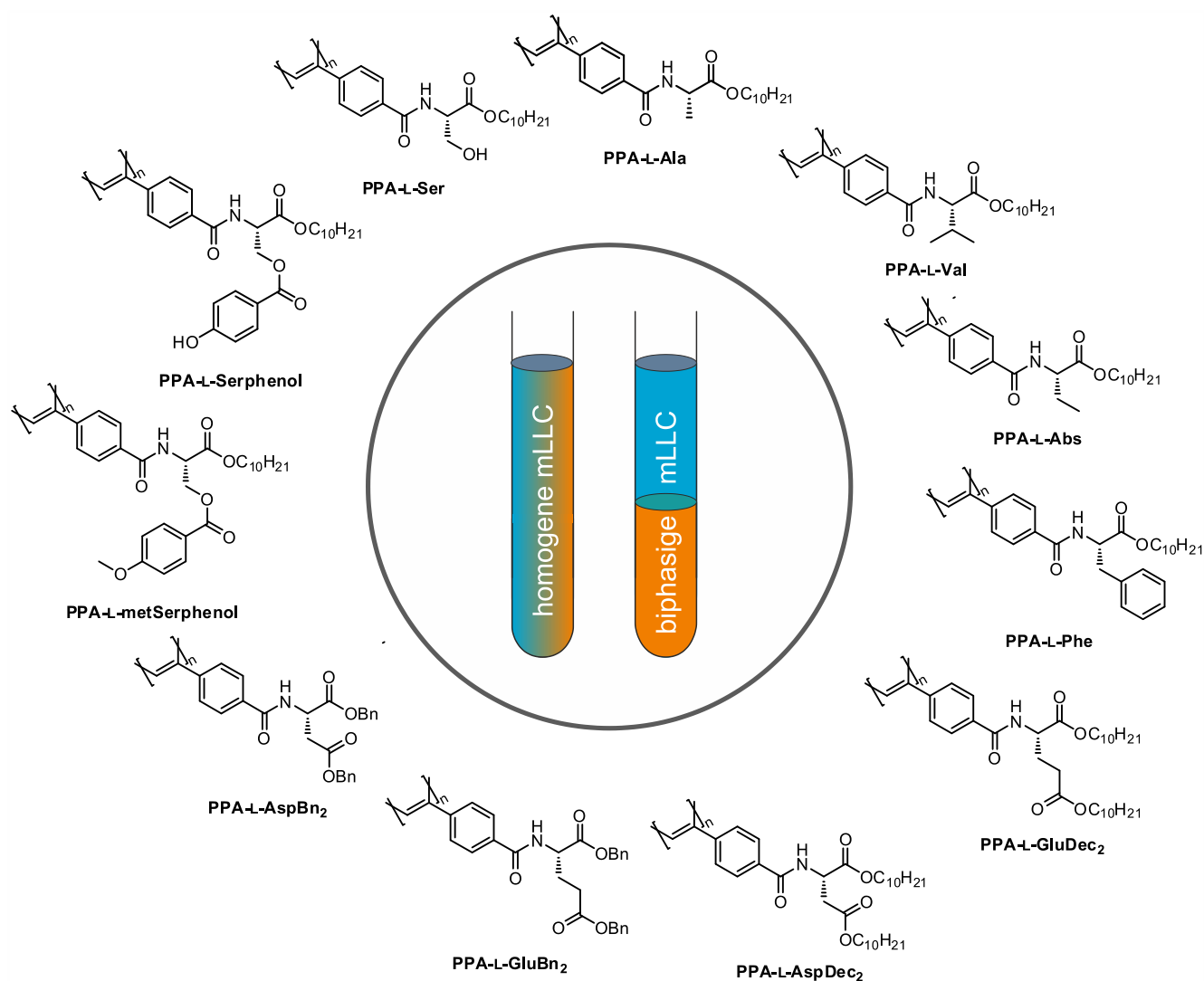


Abbildung 5.11 Zum Zeitpunkt der Arbeit im AK REGGELIN vorliegende und als Alignment-Medium geeignete Poly(phenylacetylene).

Das Potential an möglichen mLLC-Kombinationen ist mit den hier vorgestellten Studien bei weitem nicht ausgeschöpft. Zum Ende der Dissertation lagen im AK REGGELIN elf etablierte Poly(phenylacetylene) vor (Abbildung 5.11). Hieraus könnten prinzipiell 66 unterschiedliche binäre Mischkristalle hervorgehen. Hierbei bleibt zunächst die spannende Frage, ob sich die jeweiligen Polymere mischen oder biphasige mLLCs bilden. Beiden Systemen könnte in Zukunft eine bedeutende Rolle in der RDC-basierten Strukturaufklärung zukommen. Mischbare mLLCs müssen auf nicht-lineare Orientierungseffekte untersucht werden, während biphasige mLLCs enorme Zeitvorteile mit sich bringen. Im Einzelfall können sogar von den Reinphasen verschiedene Tensoren erhalten werden. Es wäre zudem vorstellbar, dass Gemische auftreten, die mehr als zwei Phasen zeigen, wenn sich z.B. eine Mischphase bildet, die Probe aber noch zwei diskrete Reinphasen aufweist. Natürlich könnte man auch mehr als zwei Polymere in eine Probe einbringen um mittels phasenkodierter Experimente in den jeweiligen Teilphasen zu messen.

Die Entwicklung neuer PPAs sollte ebenso vorangetrieben werden. Hierdurch kann das Repertoire enantiodifferenzierender, LLC-bildender Polymere erweitert werden. Jedes hinzukommende Polymer erweitert dabei die bisherigen Kombinationsmöglichkeiten. Sobald ein ausreichendes Verständnis der ternären mLLCs (das Lösungsmittel mit eingerechnet) aufgebaut wurde, kann auch über Mischkristalle welche aus drei oder mehreren PPAs bestehen nachgedacht werden. Besonders attraktiv wäre hierbei eine mehrschichtige mLLC in deren einzelnen Segmente mittels HSQC-CLIP-Slice-NMR gemessen werden könnte.

5.2.2 Ausweitung auf andere Polymerklassen

Neben den Poly(phenylacetylenen) bieten sich auch die strukturell verwandten Polyisonitrile zur Untersuchung in Mischphasen an. Zwar ist die Bandbreite an verfügbaren Polymeren im AK REGGELIN (noch) nicht vergleichbar mit denen der PPAs, jedoch stünden bereits einige Polymere zur Verfügung. In der Tat wurden bereits vielversprechende Untersuchungen auf diesem Gebiet mit statistischen, aber auch Block-Copolymeren durchgeführt.^[191]

Zu Ende gedacht stünde im Rahmen der möglichen Untersuchungen zu mLLCs auch die Kombination zweier unterschiedlicher Polymerklassen an. Besonders interessant ist die Fragestellung, ob sich die beiden analogen Polymer PPA-ValDec und PIN-ValDec mischen – oder nicht. Es gibt berechtigte Hoffnung dass der erste Fall eintritt, da das Polymerrückgrat

aufgrund der sterischen Abschirmung vermutlich keinen Einfluss auf etwaige Wechselwirkungen haben wird. Auf der anderen Seite wiederum gehören die Polyisocyanate zu den statischen Polymeren, ob und wie diese mit den dynamischen Poly(phenylacetylenen) wechselwirken und mischbar sind ist schwer voraus zu sehen.

5.2.3 Etablierung einer alternativen Quervernetzungsmethode zur Steigerung der Enantiodifferenzierung

Die hier vorgestellten PPA-SAG-Medien auf Basis styrolfunktionalisierter Seitenketten erweitern das rare Angebot an enantiodifferenzierenden Polymern. Jedoch ist die Abnahme dieses Effektes gegenüber dem nativen Polymer PPA-ValDec **poly-12** gemessen an der Zunahme des GCB-Wertes eklatant (0.04 in LLC vs. 0.75 in SAG für IPC). Der Grund hierfür könnte unter anderem in der thermischen Belastung beim Herstellungsprozess liegen (vgl. Abschnitt 4.2.4.3). Die naheliegendste Möglichkeit zur Minimierung der thermischen Belastung wären niedrigere Quervernetzungstemperaturen oder kürzere Vernetzungsdauern. Es müsste ergründet werden, wie groß der Optimierungsspielraum bei diesen Parametern ist. Mit deutlich mehr Aufwand wäre die Suche nach alternativen Quervernetzungsstrategien verbunden. Aufbauend auf den hier präsentierten Ergebnissen bezüglich der Beimischung von Additiven (Styrol) könnten ähnliche Systeme entwickelt werden. An den grundlegenden Möglichkeiten der Initiierung ändert dies jedoch nichts: potentiell können Quervernetzungen ohne Trigger, per Bestrahlung oder durch Temperaturänderungen durchgeführt werden. Die Möglichkeit der Bestrahlung fällt zumindest für Poly(phenylacetylene) weg, womit noch zwei Grundprinzipien zur Quervernetzung übrig blieben.

Bereits in der Aufgabenstellung angesprochen wurde die reversible Quervernetzung auf Grundlage von [2+4]-Cycloadditionen wie der DIELS-ALDER-Reaktion. Diese Methode hätte den Vorteil, eventuell entstehende Risse im Gel durch kurzzeitiges Erhitzen zu reparieren – ähnlich dem Prinzip der selbstheilenden Materialien. Es müsste allerdings ein Reaktionssystem gefunden werden welches einerseits eine vollständige Homogenisierung vor einsetzender Vernetzung ermöglicht, andererseits aber auch nicht zu lange braucht. In Anlehnung an die Styrol-Kompositgele könnten monomere Diene und Dienophile als Matrixmaterial zugegeben werden.

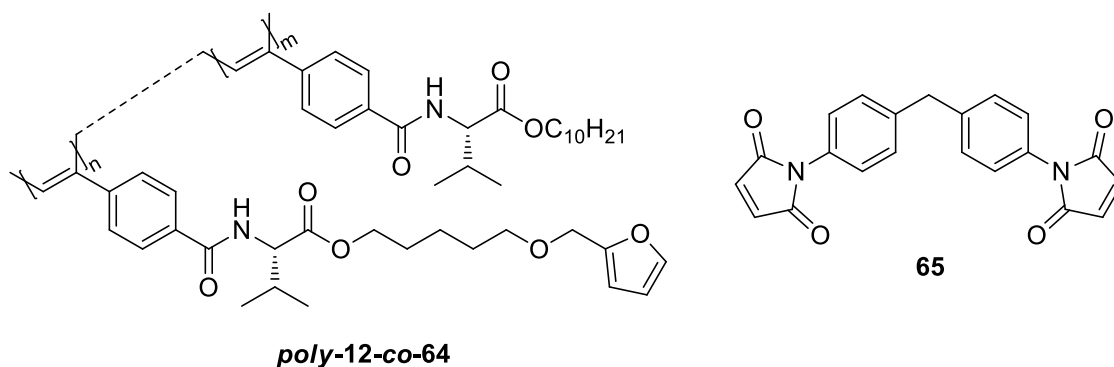


Abbildung 5.12 Denkbare System zur reversiblen Quervernetzung von Poly(phenylacetylenen) bestehend aus einem furfurylfunktionalisierten Copolymer **poly-12-co-64** und dem Bismaleimid **65**.

Des Weiteren könnten zusätzliche Bemühungen auf dem Gebiet der hydroxyfunktionalisierten PPAs angestrebt werden. Problematisch war hierbei die schnelle Umsetzung des Toluoldiisocyanats. Die Reaktivität solcher Verbindungen hängt auch von der chemischen Struktur ab, so sollten aromatische Isocyanate reaktiver sein als aliphatische. Durch Screening-Experimente könnte ein geeigneteres Bisocyanat zu finden sein. Hier würden sich die kommerziell erhältlichen Bisocyanate IPDI (Isophorondiisocyanat) **66**, HMDI (Hexamethyldiisocyanat) **67** und H₁₂MDI (4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan) **68** anbieten (Abbildung 5.13). Auch hier ist denkbar, stabilisierende Additive wie z.B. Diole zuzusetzen.

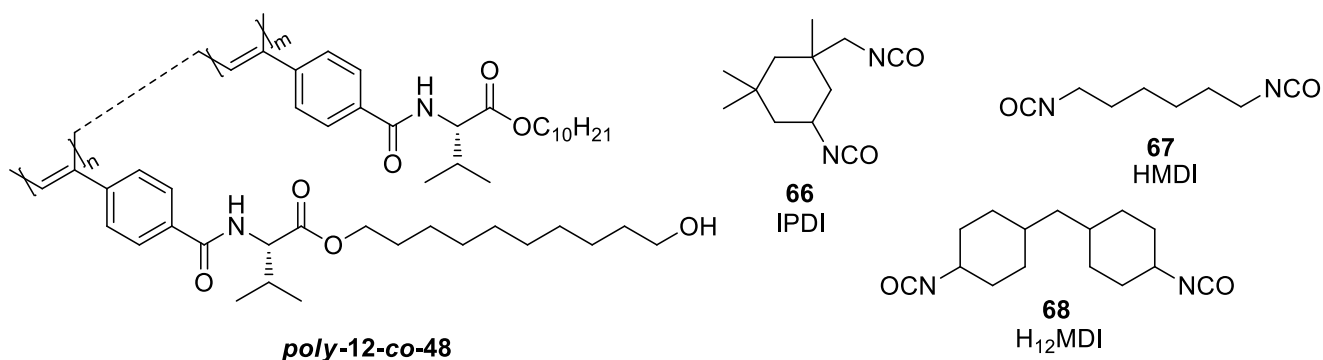


Abbildung 5.13 Das hydroxyfunktionalisierte PPA **poly-12-co-48** könnte mit potentiell unreaktiveren Bisocyanaten IPDI (Isophorondiisocyanat) **66**, HMDI (Hexamethyldiisocyanat) **67** und H₁₂MDI (4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan) **68** kontrolliert zu SAG-Medien verarbeitet werden.

5.2.4 Theoretische Arbeiten und Software-Entwicklung

Alle hier vorgeschlagenen Bemühungen ersetzen nicht die Weiterentwicklung der theoretischen Arbeit. Trotz einer mittlerweile beträchtlichen Anzahl enantiodifferenzierender Poly(phenylacetylene) und anderer Polymere sind die grundlegenden Wirkprinzipien in der Wechselwirkung zwischen Alignment-Medium und Analyt nicht vollständig ergründet. In der Dissertation von A. KRUPP gemachte Ableitungen hinsichtlich des Einflusses von Wasserstoffbrücken auf den Orientierungsprozess werden derzeit in weiterführenden Studien untersucht.^[138] Hierbei zeichnet sich bereits ab, dass diese Zusammenhänge weitaus komplexer sind als ursprünglich angenommen. Der Entwicklung neuer Orientierungsmedien muss eine aussagekräftige Vorhersage zu erwartender Wechselwirkungen auf Grundlage quantenchemischer oder MD-Simulationen beiseite gestellt werden.

Ein weiterer zentraler Aspekt den es zukünftig zu bewerkstelligen gilt, ist die breite Verfügbarkeit einer anwenderfreundlichen RDC-Auswertungssoftware. Das in der vorliegenden Dissertation verwendete RDC@hotFCHT-Modul basiert letztlich auf einer Diplomarbeit^[82] und ist damit nur schwer für externe Interessenten erreichbar. Darüber hinaus könnte eine neu zu entwickelnde Software eine *multi alignment dataset*-Implementierung aufweisen, um zukünftig modellfreie Analysen durchzuführen. Wie bereits mehrfach ausgeführt werden hierfür fünf linear unabhängige Tensoren benötigt. Diese Mindestanforderung kann schon seit geraumer Zeit alleine aus dem Pool zur Verfügung stehender Alignment-Medien aus dem AK REGGELIN generiert werden. Die erfolgreiche Entwicklung der hier vorgestellten mLLCs vereinfacht den Zugang zu solchen Datensätzen hinsichtlich präparativem Aufwand und Messzeit enorm.

Letztlich gehören zur erfolgreichen, langfristigen Umsetzung der Alignment-Forschung neben der Synthese und Charakterisierung neuer Medien und der Entwicklung umfangreicherer Auswertungsprogramme selbstverständlich die Anwender in Person von NMR-Spektroskopikern. Nur durch Zusammenführung der spezifischen Expertisen auf den Gebieten Synthese, Messung und Auswertung kann die Forschung auf dem Gebiet der RDC-Strukturanalytik von der Nischenforschung zur Methodik der Wahl entwickelt werden. Die für den Endanwender einfach handhabbaren SAG-Medien der vorliegenden Dissertation stellen einen ersten Schritt in diese Richtung dar.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Edukte und Reagenzien:

Kommerziell erhältliche Edukte verschiedener Anbieter (ABCR, Acros Organics, Fluka, Grüssing, Merck, Sigma-Aldrich) werden, sofern nicht explizit beschrieben, direkt für die Synthese eingesetzt.

Wasserfreie und entgaste Lösungsmittel:

Diethylether und Tetrahydrofuran werden von Natrium/Benzophenon; Chloroform, Dichlormethan, 1,3-Propandiol von CaH_2 abdestilliert. Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid werden in einer Septenflasche über Molekularsieb und Schutzgas-Atmosphäre erworben.

Zum Entgasen der Lösungsmittel wird die „freeze-pump-thaw“-Methode angewandt.

Schutzgas:

Als Schutzgas kommt Argon der Qualität 4.8 zum Einsatz. Für die Polymerisation wird das Argon durch Leiten über Molsieb 4 Å, Cu_2O und Phosphorpentoxid mit Indikator Siccapent® zusätzlich von H_2O und O_2 befreit.

Dünnschichtchromatographie (DC):

Qualitative Dünnschichtchromatographie erfolgt auf Kieselgelfertigplatten SilG/UV254 einer Schichtdicke von 0.25 mm der Firma Machery Nagel & Co., Düren. Die Chromatogramme werden zunächst unter einer UV-Lampe (254 nm) untersucht und gegebenenfalls durch Behandlung mit einer 1%igen Kaliumpermanganatlösung und durch Erhitzen mit einem Bosch PHG 560 E Heißluftfön entwickelt. Zur Fixierung der Chromatogramme wird überschüssiges Kaliumpermanganat in einem Wasserbad entfernt. Alternativ angewandte

Fixierungsreagenzien sind Iod, EHRLICH-REAGENZ (Dimethylaminobenzaldehyd) und HANESSIAN-FÄRBEMITTEL (Cer-Molybdat).

Flash-Säulenchromatographie:

Für die Flash-Säulenchromatographie kommen Apparaturen der Firma Glasgerätebau Ochs GmbH zum Einsatz. Als stationäre Phase wird Kieselgel 60 (15-40 mm) der Firma Merck verwendet. Die Substanztrennungen werden bei einem Überdruck von 2.5 bis 3.0 bar durchgeführt. Vor Beginn der Chromatographie wird das Kieselgel durch Spülen mit Methanol, Essigsäureethylester und Petrolether konditioniert.

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR):

NMR-Spektren werden an den Spektrometern DRX 300, ARX 300 und DRX 500 der Firma Bruker aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgt mit Hilfe der Software Topspin, Version 3.2 der Firma Bruker.

Das verwendete Lösungsmittel, die Messfrequenz und die Messtemperatur sind den spektroskopischen Daten in Klammern vorangestellt. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. Das Signal des eingesetzten Lösungsmittels wurde zur Kalibrierung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren verwendet.

CDCl_3 ($\delta_{\text{CHCl}_3} = 7.26 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{CDCl}_3} = 77.16 \text{ ppm}$),

DMSO-d_6 ($\delta_{(\text{CHD}_2)\text{SO}(\text{CD}_3)} = 2.50 \text{ ppm}$, ($\delta_{(\text{CD}_3)\text{SO}(\text{CD}_3)} = 39.52 \text{ ppm}$),

CD_3OD ($\delta_{(\text{CHD}_2\text{OD})} = 3.31 \text{ ppm}$, $\delta_{(\text{CD}_3\text{OD})} = 49.00 \text{ ppm}$).

Die Feinstrukturen der Protonen-Signale werden mit „s“ für Singulett, „d“ für Dublett, „t“ für Triplet, „m“ für Multiplett, „dd“ für doppeltes Dublett usw. angegeben; ein „b“ kennzeichnet breite Signale. Die Lage der ^{13}C -Signale wurde den breitbandenkoppelten Spektren entnommen und deren Zuordnung mit Hilfe geeigneter 2D-Spektren erreicht (HSQC/HMBC). Falls eine eindeutige Zuordnung nicht möglich war, ist eine Liste der beobachteten Signale angegeben.

Anisotrope Proben wurden, wenn nicht anders angegeben, an einem DRX-500-NMR mit 5 mm TBI Triple Resonanz-Probenkopf mit x-Kanal und z-Gradienten der Firma Bruker aufgenommen. Die Temperaturregulierung erfolgte mit Hilfe der BCU-X und B-VT 3000 Einheit. Als Akquisition- und Prozessierungssoftware wurde TopSpin (Version 3.2, Bruker)

verwendet. Alle Messungen wurden ohne Rotation aufgenommen. Für die flüssigkristallinen Phasen wurden in der Regel NMR-Probenröhrchen des Typs Norell 508-UP-7, für SAG-Proben zusätzlich auch Aldrich MHz 300-Röhrchen verwendet.

Massenspektrometrie (MS):

ESI-MS-Spektren werden mit einem Bruker-Franzen Esquire LC Massenspektrometer, EI-MS-Spektren mit einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer MAT 95 und hochaufgelöste Spektren mit einem Finnigan GCQ GC-MS-System aufgenommen.

Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (IR):

FTIR-Spektrometer vom Typ „Spectrum Two“ (Firma PerkinElmer). Die Proben wurden als KBr-Pressling oder im Film auf NaCl-Platten gemessen. Es sind die jeweils charakteristischen Banden für eine gegebene Verbindung aufgelistet und, wenn angegeben, funktionellen Gruppen zugeordnet.

Schmelzpunktbestimmung:

Die Schmelzpunkte werden an der Schmelzpunktbestimmungs-Apparatur SG2000 der Firma HWS-Laboratoriumstechnik gemessen und sind unkorrigiert.

Elementaranalysen (EA):

Elementaranalysen werden mit Hilfe des C,H,N,S-Analyseapparates Vario EL III der Firma Elementar durchgeführt.

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC):

Die GPC wird mit einer HPLC-Pumpe der Firma Jasco bei einem Fluss von 1.0 ml/min und einem Druck von 35-38 bar bei 30°C durchgeführt. Dabei werden zwei MZ-Gel-Sdplus 10^3 Å und 10^5 Å Säulen der Firma MZ-Analysetechnik mit Ausschlussgrenzen von 70.000 und 4.000.000 verwendet. Zur Kalibrierung werden Polystyrol-Standards der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG eingesetzt. Ca. 1 mg Polymer werden in THF gelöst und mit 1 Tropfen Toluol als internen Standard pro 10 ml Lösungsmittel versetzt. 100 µl dieser Lösung werden injiziert und mit THF, mit dem Säulenmaterial oder zur Agglomeration neigende Polymere mit einer 0,1%-igen Lösung von Tetrabutylammoniumbromid in THF (w/w) als Laufmittel vermessen. Zur Detektion wird ein UV975-Detektor der Firma Jasco eingesetzt und bei

254 nm betrieben. Die Chromatogramme werden mit Hilfe der Software WinGPC der Firma Polymer Standard Service GmbH ausgewertet.

CD-Spektroskopie:

Die Messung des Cirkulardichroismus wird in einer 1 cm Quarzküvette mit einem Spektropolarimeter J-810 der Firma Jasco durchgeführt. Das verwendete Chloroform wurde von CaH₂ und das Toluol von Natrium/Benzophenon jeweils kurz vor der Messung abdestilliert. Von den ermittelten Daten wurden jeweils die gemessenen Nullwerte des reinen Lösungsmittels subtrahiert. Die Umrechnung der Messwerte in molare Elliptizitäten erfolgt nach Gleichung (12):

$$[\theta] \left[\frac{\text{grad} \cdot \text{cm}^2}{\text{dmol}} \right] = \frac{\text{Messwert} [\text{mgrad}] \cdot M_{\text{Monomer}} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{c_{\text{Polymer}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right] \cdot d_{\text{Küvette}} [\text{cm}] \cdot 10} \quad (12)$$

Die gleichzeitig gemessene UV-Absorption wird durch Gleichung (13) in molare Absorption umgerechnet:

$$[\varepsilon] \left[\frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right] = \frac{\text{Messwert} \cdot M_{\text{Monomer}} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{c_{\text{Polymer}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right] \cdot d_{\text{Küvette}} [\text{cm}]} \quad (13)$$

Drehwerte:

Die Drehwerte werden am Polarimeter MCP 300 der Firma Anton Paar gemessen. Dabei werden für monomere Substanzen ca. 10 mg Probe in 10 ml CHCl₃ (von CaH₂ abdestilliert) bzw. 10 mg Polymer in 100 ml CHCl₃ oder THF gelöst und davon ca. 3 ml zur Messung verwendet.

Zentrifugation:

Die Zentrifugation wird an der Rotina 46 Zentrifuge der Firma Hettich durchgeführt.

Gefriertrocknung:

Gefriertrocknungsanlage 2-4 LD plus der Firma Christ. Die zu lyophilisierende Substanz wird in einem geeigneten Lösungsmittel (Benzol oder 1,4-Dioxan) gelöst, in flüssigem Stickstoff eingefroren und an der Anlage getrocknet.

SVD-Analysen:

Sämtliche Berechnungen wurden mit dem Programm *RDC@hotFCHT*^[82] durchgeführt. Der Fehler der aus den HSQC-CLIP/CLAP-NMR-Spektren wurde mit 0.5 Hz angenommen. Die verwendeten Input-Dateien [name.inp] sowie Output-Dateien ([name.sp.rdc]) sind der Arbeit auf einem Datenträger beigelegt.

Computational Details:

Sämtliche verwendeten Analytstrukturen wurden mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen (DFT) auf Grundlage röntgenstrukturanalytischer Daten der Verbindungen erstellt. Insofern keine geeignete Kristallstruktur vorlag, wurde auf geeignete Derivate zurückgegriffen oder Strukturen durch Torsionswinkelanalyse verschiedener Konformere generiert. Alle DFT-Berechnungen wurden mit Hilfe von *Gaussian09*^[192] unter Verwendung des Dichtefunktionals B3LYP und dem triple- ξ Basissatz 6-311+G(d,p) durchgeführt, das Lösungsmittel Chloroform wurde als „polarisierbares continuum model“ (PCM) berücksichtigt. Alle identifizierten Strukturen werden durch Frequenzanalyse und die Abstinenz negativer Schwingungsfrequenzen verifiziert, die erhaltenen Koordinaten werden für die Tensor- und RDC-Berechnungen verwendet.

Laborjournalnummern:

Die Laborjournalnummern KW-### sind den jeweiligen Versuchsbeschreibungen zugeordnet.

6.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

6.2.1 Synthese von Aminosäurealkylester-Ammoniumtosylaten (AAV 1)

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[50] werden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Wasserabscheider und Dimroth-Kühler die entsprechende Aminosäure (1.0 Äq.), Decan-1-ol **34** (0.95 Äq.) und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat **69** (1.1 Äq.) in Toluol ($c=0.25$ M bzgl. Aminosäure) am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt.

Nachdem sich sämtliches Wasser abgeschieden hat und die Reaktionslösung klar ist, wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gekühlt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in CHCl_3 ($V_{\text{Chloroform}} = 1/3 V_{\text{Toluol}}$) aufgenommen. Die organische Phase wird gegen Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird aus Petrolether/EtOAc umkristallisiert.

6.2.2 Kupplung von 4-Ethynylbenzoesäure mit Aminosäureester-Ammoniumtosylaten (AAV 2)

In Anlehnung an die Literatur^[50] wird in einem Dreihalskolben mit aufgesetztem Blasenzüehler 4-Ethynylbenzoesäure **37** (1.0 Äq.) in THF/DCM gelöst und auf 0°C gekühlt. Zur eiskalten Lösung wird Carbonyldiimidazol (1.1 Äq.) in einer Portion zugegeben. Es wird für 10 min bei 0°C , anschließend bei Raumtemperatur bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt.

Das entsprechende Aminosäureester-Ammoniumtosylat (1.01 Äq.) wird in DCM ($c = 0.2\text{M}$) aufgenommen und gegen gesättigte Na_2CO_3 -Lösung ($V = 1/2 V_{\text{DCM}}$) gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das farblose Öl wird in trockenem DCM ($c = 0.45$ M) aufgenommen.

Die Reaktionslösung wird erneut auf 0°C gekühlt und das Amin über einen isobaren Tropftrichter über einen Zeitraum von 1 h zugegeben. Es wird 1 h bei 0°C , anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Chloroform ($c = 0.4$ M bzgl. Benzoesäure) aufgenommen. Die organische Phase wird zweimal gegen Wasser sowie einmal gegen gesättigte NaCl -Lösung gewaschen. Nach Trocknen über

Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird flash-säulenchromatographisch an Kieselgel (PE/EE 10:1) gereinigt und aus n-Hexan umkristallisiert.

6.2.3 Polymerisation von Acetylen-Monomeren mit $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{Et}_3\text{N}$ (AAV 3)

In einem ausgeheizten Schlenkfinger wird Acetylen-Monomer (1.0 Äq.) unter Ar-Atmosphäre in deg. THF/ Et_3N 3:1 gelöst, sodass die Konzentration 0.7 M beträgt. Die Monomerlösung wird auf 30°C temperiert. In einem zweiten ausgeheizten Schlenkfinger wird $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ unter Ar-Atmosphäre in deg. THF gelöst, sodass die Konzentration $6.9\ \mu\text{M}$ beträgt. Das Monomer : Katalysator-Verhältnis soll 1000:1 betragen (effektiv 500:1, da Rhodium als Dimer vorliegt). Die entsprechende Menge Katalysatorlösung (0.001 Äq.) wird mit einer Spritze aufgenommen und zügig in einer Portion zur Monomer-Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird innerhalb kürzester Zeit tieforange bis braun und hochviskos. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für mindestens 3 h bei 30°C gehalten.

Die viskose Polymerlösung wird mit THF verdünnt (100 mL / 1g) und in der drei-bis vierfachen Menge Methanol gefällt. Das Polymer wird abzentrifugiert (3500 rpm, 30 min). Die überstehende Lösung wird abdekantiert und verbliebenes Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Polymer wird erneut in THF gelöst (80 mL / 1g) und in der drei- bis vierfachen Menge Methanol gefällt. Nach erneutem Abzentrifugieren (3500 rpm, 30 min) wird die überstehende Lösung abdekantiert, das Polymer am Rotationsverdampfer getrocknet und in 100-150 mL Benzol gelöst. Die Lösung wird in flüssigem Stickstoff eingefroren und das Lösungsmittel an der Lyophille entfernt. Das Polymer wird als gelb-orangener Feststoff erhalten.

6.2.4 Polymerisation von Acetylen-Monomeren mit TPV-Rh (AAV 4)

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird Triphenylvinylbromid (1.0 Äq.) in abs. Et_2O (0.05M) gelöst. Zur klaren Lösung wird im Gegenstrom frisch geschnittener, längs geviertelter Li-Draht (10.0 Äq.) gegeben. Die Lösung trübt sich, wird zunächst gelb und ändert die Farbe über dunkelgrün zu violett.

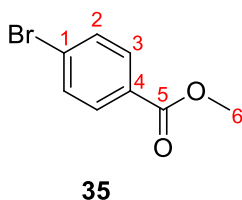
In einem zweiten ausgeheizten Schlenkkolben wird $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ (1.0 Äq.) und PPh_3 (5.94 Äq.) in abs. THF gelöst. Hierzu wird die gerade violett gewordene Li-TPV-Stammlösung gegeben (4.0 Äq.). Das Volumen an THF ist so zu wählen, dass eine Gesamtkonzentration von 0.01M bzgl. Rhodium vorliegt. Die Lösung wird für eine Stunde bei 30°C gerührt.

In einem ausgeheizten 250 ml Planschliff-Reaktor mit Metallrührer und Rührmotor werden 5g Acetylenmonomer in abs. THF (0.2M) gelöst. Unter starkem Rühren wird die entsprechende Menge Katalysatorlösung zügig so zugegeben, dass eine maximal schnelle und gleichmäßige Verteilung im Reaktor gewährleistet wird. Hierzu wird die Lösung mit einer geeignet langen Kanüle seitlich in den Rührkegel, unmittelbar über der Oberfläche eingespritzt. Es ist darauf zu achten weder an die Glaswand noch an die Rührwelle, sondern direkt in die Lösung einzuspritzen.

Die Reaktionslösung wird für 3 Stunden bei 30°C und gleichbleibender Geschwindigkeit gerührt. Es werden 20 ml konz. Essigsäure zum Quenchen zugegeben und weitere 20 min gerührt. Die Polymerlösung wird mit THF auf 150 ml aufgefüllt und in 1.2 L Methanol eingetropft. Das Polymer wird abzentrifugiert (3500 rpm, 30 min) und am Rotationsverdampfer getrocknet. Es wird in 200 ml THF aufgenommen und in 1.5 L Methanol gefällt. Nach Abzentrifugieren (3500 rpm, 30 min) und Trocknen wird das Polymer in 150 ml Benzol bzw. 1,4-Dioxan aufgenommen, die Lösung in flüssigem Stickstoff eingefroren und das Lösungsmittel an der Lyophille entfernt. Das Polymer wird als gelb-orangener Feststoff erhalten.

6.3 Monomersynthese

6.3.1 4-Brombenzoesäuremethylester **35**



In einem 1000 ml-Rundhalskolben wird 4-Brombenzoesäure **29** (43.77 g, 98.78 mmol, 1.0 Äq.) in 450 ml Methanol suspendiert, mit 3.0 ml konz. H₂SO₄ versetzt und für 16 Stunden zum Rückfluss erhitzt.

Die Reaktionslösung wird auf 50% des ursprünglichen Volumens eingengt und das in der Kälte ausfallende Rohprodukt als farbloser Feststoff abfiltriert.

Durch Umkristallisieren aus Methanol wird 4-Brombenzoesäuremethylester **35** in Form farbloser Kristalle (42.26 g, 93.84 mmol, 95%) erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur^[49] überein. (KW-223)

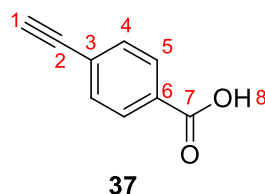
R_f (PE/EE 3:1) = 0.63.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.89 (d, 2-H₂), 7.57 (d, 3-H₂), 3.91 (s, 6-H₃) ppm.

³J_{2,3} = 8.5 Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 166.5 (5-C), 131.8 (3-C), 131.2 (2-C), 129.2 (4-C), 128.2 (1-C), 52.4 (6-C) ppm.

6.3.2 4-Ethynylbenzoesäure **37**



In einem 1000 mL-Schlenkkolben werden 4-Brombenzoesäuremethylester **35** (43.00 g, 200.0 mmol, 1.0 Äq.), Triphenylphosphin (1.05 g, 4.00 mmol, 0.02 Äq.) und Kupferiodid (762 mg, 4.00 mmol, 0.02 Äq.) in 670 mL abs. THF/Et₃N unter Ar-Atmosphäre gelöst. Im Ar-Gegenstrom wird PdCl₂(PPh₃)₂ (1.40 g, 2.00 mmol, 0.01 Äq.) zugegeben und anschließend auf 0°C gekühlt. Trimethylsilylacetylen **30** (41.6 ml, 300.0 mmol, 1.50 Äq.) wird in einer Portion via Spritze zugegeben. Es wird 2 h bei 0°C und weitere 22 h bei Raumtemperatur gerührt.

Die entstandene graue Suspension wird über Kieselgel filtriert und der Filterkuchen mit DCM nachgespült. Das gelbe Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeeengt. Die entstandenen braunen Kristalle werden in 500 mL Methanol aufgenommen und 1 h bei 0°C gerührt. Zur Lösung werden 400 mL 1N NaOH gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die braune Suspension wird filtriert und der Filterkuchen mit 360 mL 1N NaOH/MeOH (1:1) nachgespült. Das Methanol wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die wässrige Phase wird mit DCM und Et₂O extrahiert und anschließend mit 2N HCl auf pH < 1 angesäuert. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, das wässrige Filtrat mit Ethylacetat extrahiert. Der Filterkuchen wird in Ethylacetat gelöst. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Produkt wird in Form eines bronzefarbenen Feststoffes (26.50 g, 181.3 mmol, 91%) erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur^[50] überein. (KW-191)

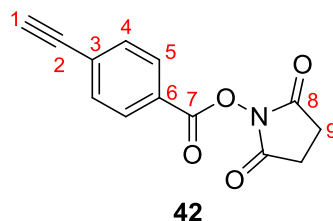
R_f (PE/EE 2:1) = 0.32.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): = 13.06 (bs, 8-H), 7.93 (d, 5-H₂), 7.59 (d, 4-H₂), 4.39 (s, 1-H) ppm.

³J_{2,3} = 8.3 Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): = 166.7 (7-C), 131.9 (5-C), 130.9 (6-C), 129.5 (4-C), 126.0 (3-C), 83.5 (1-C), 82.8 (2-C) ppm.

6.3.3 4-Ethynylbenzoyloxysuccinimid **42**



In einem 500 mL-Rundkolben wird 4-Ethynylbenzoesäure **37** (15.00 g, 102.64 mmol, 1.0 Äq.) in 400 mL abs. THF gelöst. Zur orangenen Lösung werden Carbonyldiimidazol (21.64 g, 133.43 mmol, 1.3 Äq.) und *N*-Hydroxysuccinimid **41** (12.99 g, 112.90 mmol, 1.1 Äq.) gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

Die orangene Suspension wird filtriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Zum Rückstand werden 350 ml Wasser gegeben und für 30 min im Ultraschallbad suspendiert. Die Suspension wird filtriert, das Filtrat wird verworfen.

Der Filterkuchen wird aus 2-Propanol umkristallisiert. 4-Ethynylbenzoyloxysuccinimid **42** wird in Form gelblicher Nadeln (19.38 g, 79.67 mmol, 78 %) erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur^[49] überein. (KW-222)

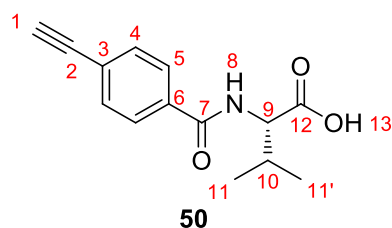
R_f (PE/EE 1:1) = 0.35.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.08 (d, 5-H₂), 7.60 (d, 4-H₂), 3.32 (s, 1-H), 2.89 (s, 9-H₄) ppm.

³J_{2,3} = 8.4 Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 169.2 (8-C), 161.4 (7-C), 132.6 (4-C), 130.5 (5-C), 129.0 (3-C), 125.2 (6-C), 82.4 (2-C), 81.7 (1-C), 25.8 (9-C) ppm.

6.3.4 *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-OH **50**



In einem 100 ml-Rundkolben wird 4-Ethynylbenzoyloxysuccinimid **42** (4.82 g, 19.80 mmol, 1.0 Äq.) in 80 ml EtOH/DCM/H₂O 5:3:2 suspendiert. L-Valin **32** (2.32 g, 19.80 mmol, 1.0 Äq.) und Triethylamin (3.2 mL, 22.77 mmol, 1.15 Äq.) werden zugegeben. Es wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

Die organischen Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer aus der Reaktionslösung entfernt. Die wässrige Phase wird mit DCM extrahiert, die organische Phase gegen 1N HCl gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, wobei ein orangener Schaum (4.70 g, 98%) als Rohprodukt erhalten wird, der ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wird. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur^[49] überein. (KW-020)

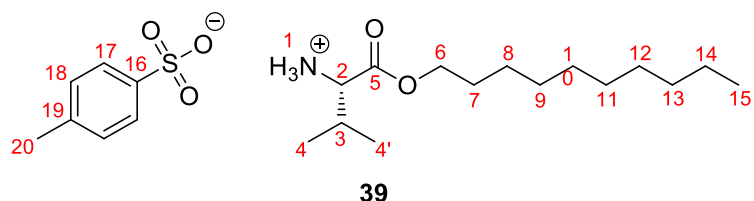
R_f (PE/EE 1:1 + 1% AcOH) = 0.38.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300.0 K): δ = 8.92 (bs, 13-H), 7.76 (d, 5-H₂), 7.55 (d, 5-H₂), 6.81 (bd, 8-H), 4.78 (m, 9-H), 3.22 (s, 1-H), 2.34 (m, 10-H), 1.03 (d, 11-H₃), 1.02 (d, 11'-H₃) ppm.

³J_{2,3} = 8.2 Hz, ³J_{8,9} = 8.4 Hz, ³J_{10,11} = ³J_{10,11'} = 6.9 Hz

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 175.7 (12-C), 167.3 (7-C), 133.8 (3-C), 132.5 (4-C), 127.3 (5-C), 126.0 (6-C), 82.8 (2-C), 79.9 (1-C), 57.8 (9-C), 31.4 (10-C), 19.1 (11-C), 18.0 (11'-C) ppm.

6.3.5 L-Valindecylester Ammoniumtosylat **39**

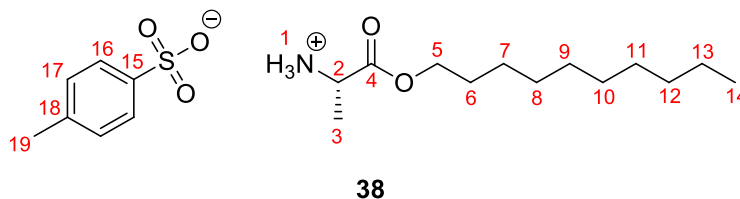


Gemäß AAV 1 werden L-Valin **32** (20.00 g, 170.73 mmol, 1.0 Äq.), 1-Decanol **34** (25.67 g, 162.19 mmol, 0.95 Äq.), und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat **69** (35.72 g, 187.80 mmol, 1.1 Äq.) in 950 ml Toluol umgesetzt. Nach Umkristallisieren wird L-Valindecylester Ammoniumtosylat **39** (62.93 g, 146.48 mmol, 86%) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[141] (KW-047)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.14 (b, 1-H₃), 7.77 (d, 17-H₂), 7.13 (d, 18-H₂), 4.04 (m, 6-H₂), 3.84 (m, 2-H), 2.34 (s, 20-H₃), 2.21 (m, 3-H), 1.54 (m, 7-H₂), 1.31-1.23 (m, 8-H₂, 9-H₂, 10-H₂, 11-H₂, 12-H₂, 13-H₂, 14-H₂), 0.96 (d, 4-H₃), 0.94 (d, 4'-H₃), 0.88 (t, 15-H₃) ppm.
 $^3J_{3,4} = ^3J_{3,4'} = 7.0$ Hz, $^3J_{14,15} = 7.0$ Hz, $^3J_{17,18} = 8.1$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 168.9 (5-C), 141.8 (16-C), 140.2 (19-C), 128.9 (18-C), 126.3 (17-C), 66.4 (6-C), 58.5 (2-C), 32.0 (7-C), 29.8 (3-C), 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 28.5, 25.9, 22.8 (8-C, 9-C, 10-C, 11-C, 12-C, 13-C, 14-C), 21.4 (20-C), 18.5, 17.6 (4-C, 4'-C), 14.2 (15-C) ppm.

6.3.6 L-Alanindecylester Ammoniumtosylat **38**



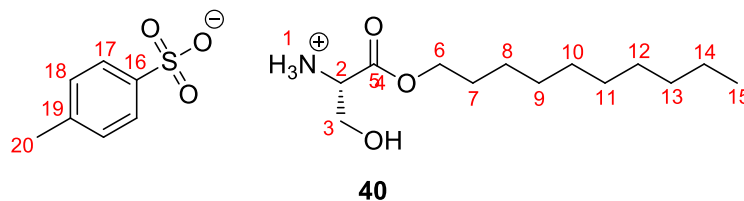
Gemäß AAV 1 werden L-Alanin **31** (15.23 g, 170.94 mmol, 1.0 Äq.), 1-Decanol **34** (25.70 g, 162.40 mmol, 0.95 Äq.), und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat **30** (35.77 g, 188.04 mmol, 1.1 Äq.) in 650 ml Toluol umgesetzt. Nach Umkristallisieren wird L-Alanindecylester Ammoniumtosylat **38** (49.00 g, 122.02 mmol, 71%) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[49] (KW-171)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.17 (bs, 1-H₃), 7.76 (d, 16-H₂), 7.13 (d, 17-H₂), 4.03, 3.99 (m, 2-H, 5-H₂), 2.35 (s, 19-H₃), 1.53 (m, 6-H₂), 1.45 (d, 3-H₂), 1.31-1.24 (m, 7-H₂, 8-H₂, 9-H₂, 10-H₂, 11-H₂, 12-H₂, 13-H₂), 0.89 (t, 14-H₃) ppm.

$^3J_{2,3}$ = 7.1 Hz, $^3J_{13,14}$ = 6.7 Hz, $^3J_{16,17}$ = 7.8 Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 170.1 (4-C), 141.7 (15-C), 140.4 (18-C), 128.9 (17-C), 126.2 (16-C), 66.5 (5-C), 49.2 (2-C), 32.0 (12-C), 29.67, 29.62, 29.42, 29.35, 28.38 (6-C, 8-C, 9-C, 10-C, 11-C), 25.8 (7-C), 22.8 (13-C), 21.4 (19-C), 16.0 (3-C), 14.2 (14-C) ppm.

6.3.7 L-Serindecylester Ammoniumtosylat **40**



In Abwandlung von AAV 1 werden L-Serin **33** (20.00 g, 190.31 mmol, 1.0 Äq.), 1-Decanol **34** (60.47 g, 382.03 mmol, 2.0 Äq.), und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat **69** (43.42 g, 228.27 mmol, 1.20 Äq.) in 500 ml Toluol umgesetzt. Nach Umkristallisieren wird L-Serindecylester Ammoniumtosylat **20** (68.58 g, 164.23 mmol, 86%) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten. (KW-415)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.05 (bs, 1-H₃), 7.70 (d, 17-H₂), 7.09 (d, 18-H₂), 4.63 (4-H), 4.06-4.01 (m, 3-H₂, 6-H₂), 3.89 (m, 2-H), 2.31 (s, 20-H₃), 1.50 (7-H₂), 1.27-1.20 (8-H₂, 9-H₂, 10-H₂, 11-H₂, 12-H₂, 13-H₂, 14-H₂), 0.85 (t, 15-H₃) ppm.

$^3J_{14,15} = 6.7$ Hz, $^3J_{17,18} = 7.8$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 167.9 (5-C), 141.2 (16-C), 140.5 (19-C), 129.0 (18-C), 126.1 (17-C), 66.8 (6-C), 60.0 (3-C), 55.5 (2-C), 31.9 (13-C), 29.61, 29.56, 29.35, 29.28, 28.31 (7-C, 9-C, 10-C, 11-C, 12-C), 25.7 (8-C), 22.7 (14-C), 21.4 (20-C), 14.1 (15-C) ppm.

Schmelzpunkt: 85°C

Spezifischer Drehwert ($c = 10.82$ mg/10 mL in THF, 20°C):

$[\alpha]_{589} = 36.04$	$[\alpha]_{579} = 29.57$	$[\alpha]_{546} = 30.50$
$[\alpha]_{436} = 35.12$	$[\alpha]_{405} = 8.32$	$[\alpha]_{365} = 4.62$

EI-MS m/z : 214 (10), 172 (20, [C₉H₁₈NO₂]⁺), 60 (100).

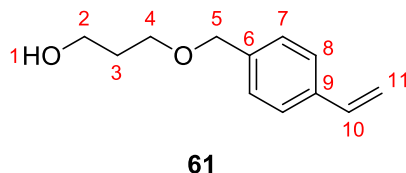
EI-HRMS (C₁₃H₂₈NO₃)

berechnet: $m/z = 246.20637$ [M+H]⁺

gemessen: $m/z = 246.20666$ [M+H]⁺

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3040 (-NH₃⁺), 2919+2856 (-CH₂-), 1738 (-COOR), 1231, 1120, 1030, 1007, 814, 681, 563 cm⁻¹.

6.3.8 3-((4-Vinylbenzyl)oxy)propan-1-ol **61**



Gemäß Literatur^[190] wird 1,3-Propandiol **59** (115.4 ml, 1.59 mol, 27.0 Äq.) zu einer Mischung von 4-Vinylbenzylchlorid **60** (10.0 g, 58.97 mmol, 1.0 Äq.), NaOH (2.36 g, 58.97 mmol, 1.0 Äq.) und Wasser (1.06 g, 58.97 mmol, 1.0 Äq.) gegeben. Die Suspension wird für 16 Stunden bei 70°C gerührt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 50 ml Wasser zugegeben und dreimal mit je 50 ml EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Das Rohprodukt wird flash-säulenchromatographisch (PE/EE 2:1) gereinigt. 3-((4-Vinylbenzyl)oxy)propan-1-ol **61** wird als farbloses Öl (8.84 g, 45.98 mmol, 78%) erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[190] (KW-444)

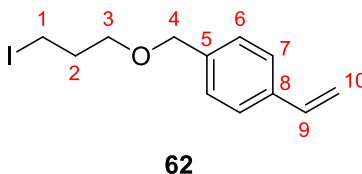
R_f (PE/EE 1:1) = 0.33

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.39 (d, 8-H₂), 7.28 (d, 7-H₂), 6.71 (dd, 10-H), 5.74 (d, 11t-H), 5.24 (d, 11c-H), 4.51 (s, 5-H₂), 3.78 (t, 2-H₂), 3.65 (t, 4-H₂), 2.34 (bs, 1-H), 1.87 (m, 3-H₂) ppm.

³J_{2,3} = 5.7 Hz, ³J_{3,4} = 5.8 Hz, ³J_{7,8} = 8.1 Hz, ³J_{10,11c} = 10.8 Hz, ³J_{10,11t} = 17.6 Hz

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 137.8 (6-C), 137.2 (9-C), 136.6 (10-C), 128.0 (7-C), 126.4 (8-C), 114.0 (11-C), 73.1 (5-C), 69.4 (4-C), 61.9 (2-C), 32.3 (3-C) ppm.

6.3.9 3-((4-Vinylbenzyl)oxy)-1-iodopropan 62



In einem 500 ml Dreihalskolben wird gemäß Literatur^[49] 3-((4-Vinylbenzyl)oxy)propan-1-ol **61** (8.84 g, 45.98 mmol, 1.0 Äq.) in 185 ml Dichlormethan gelöst und mit Imidazol (3.91 g, 57.48 mmol, 1.25 Äq.) und Triphenylphosphan (13.27 g, 50.58 mmol, 1.1 Äq.) versetzt. Zur Lösung wird Iod (12.84 g, 50.58 mmol, 1.1 Äq.) in dem Maße wie es verbraucht wird zugesetzt. Nach vollständiger Zugabe wird für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Die Lösung wird gegen gesättigte Na₂SO₃-Lösung gewaschen und die organische Phase im Anschluss über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (PE/EE 10:1). 3-((4-Vinylbenzyl)oxy)-1-iodopropan **62** wird als farbloses Öl (12.10 g, 40.06 mmol, 87%) erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[49] (KW-448)

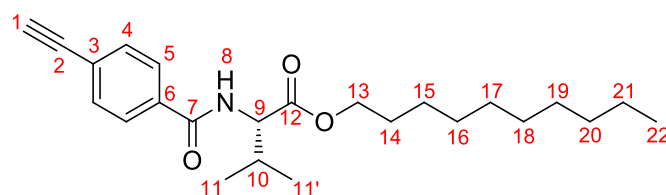
R_f (PE/EE 5:1) = 0.52

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.40 (d, 7-H₂), 7.30 (d, 6-H₂), 6.73 (dd, 9-H₂), 5.75 (dd, 10t-H), 5.25 (dd, 10c-H), 4.51 (s, 4-H₂), 3.54 (t, 3-H₂), 3.31 (t, 1-H₂), 2.10 (m, 2-H₂) ppm.

³J_{1,2} = 6.8 Hz, ³J_{2,3} = 5.8 Hz, ³J_{6,7} = 8.1 Hz, ³J_{9,10c} = 10.9 Hz, ³J_{9,10t} = 17.5 Hz

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 138.0 (5-C), 137.2 (8-C), 136.7 (9-C), 128.0 (6-C), 126.4 (7-C), 113.9 (10-C), 73.0 (3-C), 69.7 (-C), 33.7 (2-C), 3.5 (1-C) ppm.

6.3.10 *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valindecylester **12**



12

Gemäß AAV 2 werden 4-Ethynylbenzoesäure **37** (10.00g, 68.4mmol, 1.0Äq.), Carbonyldiimidazol (12.20 g, 75.27 mmol, 1.1 Äq.) und L-Valindecylester Ammoniumtosylat **39** (29.69 g, 69.1 mmol, 1.01 Äq.) in 750 ml THF und 500 ml DCM umgesetzt.

Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel und Umkristallisieren wird *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valindecylester **12** (19.80g, 51.4mmol, 75%) in Form farbloser Nadeln als Produkt erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[50] (KW-349)

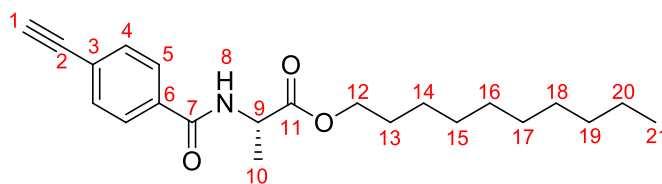
R_f (PE/EE 9:1) = 0.45.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.76 (d, 5-H₂), 7.55 (d, 4-H₂), 6.65 (bd, 8-H), 4.75 (m, 9-H), 4.16 (m, 13-H₂), 3.19 (s, 1-H), 2.78 (m, 10-H), 1.66 (m, 14-H₂), 1.37-1.26 (15-H₂, 16-H₂, 17-H₂, 18-H₂, 19-H₂, 20-H₂, 21-H₂), 1.00 (d, 11-H₃), 0.98 (d, 11'-H₃), 0.88 (t, 22-H₃) ppm.

$^3J_{4,5}$ = 8.4 Hz, $^3J_{8,9}$ = 8.5 Hz, $^3J_{9,10}$ = 4.8 Hz, $^3J_{10,11}$ = $^3J_{10,11'}$ = 6.8 Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 172.3 (12-C), 166.5 (7-C), 134.4 (6-C), 132.4 (4-C), 127.2 (5-C), 125.7 (3-C), 82.9 (2-C), 79.7 (1-C), 65.8 (13-C), 57.7 (9-C), 32.0 (20-C), 31.8 (10-C), 29.62, 29.61, 29.4 (17-C, 18-C, 19-C), 29.3 (16-C), 28.7 (14-C), 26.0 (15-C), 22.8 (21-C), 19.1, 18.1 (11-C, 11'-C), 14.2 (22-C) ppm.

6.3.11 *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Alanindecylester **11**



11

Gemäß AAV 2 werden 4-Ethynylbenzoesäure **37** (10.00g, 68.4mmol, 1.0Äq.), Carbonyldiimidazol (12.20 g, 75.27 mmol, 1.1 Äq.) und L-Alanindecylester Ammoniumtosylat **38** (27.75 g, 69.1 mmol, 1.01 Äq.) in 750 ml THF und 500 ml DCM umgesetzt.

Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel und Umkristallisieren wird *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Alanindecylester **11** (17.00g, 47.5mmol, 69%) in Form farbloser Nadeln als Produkt erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[49] (KW-308)

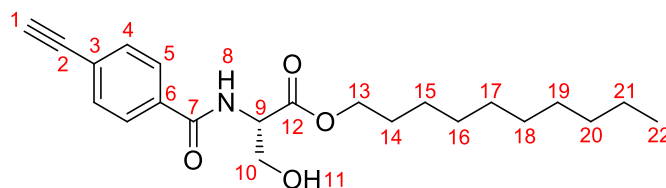
R_f (PE/EE 3:1) = 0.19

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.76 (d, 5-H₂), 7.54 (d, 4-H₂), 6.77 (bd, 8-H), 4.77 (m, 9-H), 4.18 (m, 12-H₂), 3.19 (s, 1-H), 1.66 (m, 13-H₂), 1.52 (d, 10-H₃), 1.35-1.26 (m, 14-H₂, 15-H₂, 16-H₂, 17-H₂, 18-H₂, 19-H₂, 20-H₂), 0.88 (t, 21-H₃) ppm.

³J_{4,5} = 8.2, ³J_{8,9} = 7.0, ³J_{9,10} = 7.1, ³J_{20,21} = 6.9 Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 173.4 (11-C), 166.0 (7-C), 134.1 (3-C), 132.4 (4-C), 127.1 (5-C), 125.7 (6-C), 82.9 (2-C), 79.7 (1-C), 66.0 (12-C), 48.8 (9-C), 32.0 (19-C), 29.6, 29.4, 29.3, 28.7, 25.9, 22.8 (13-C, 14-C, 15-C, 16-C, 17-C, 18-C, 20-C), 18.9 (10-C), 14.2 (21-C) ppm.

6.3.12 *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Seridecylester **20**



20

In einem 1000 ml Rundkolben werden 4-Ethynylbenzoyloxysuccinimid **42** (25.40 g, 104.4 mmol, 1.0 Äq.), L-Seridecylester Ammoniumtosylat **20** (52.33 g, 125.32 mmol, 1.2 Äq.) und dest. Et₃N (19.0ml, 136.2 mmol, 1.33 Äq.) in 650 ml THF für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 750 ml EE aufgenommen. Die organische Phase wird gegen 375 ml 1 M HCl, zweimal gegen 750 ml dest. Wasser und einmal gegen 375 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen. Anschließend wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel und Umkristallisieren aus (PE/EE 10:1) wird *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Seridecylester **20** (28.70 g, 76.8 mmol, 74 %) in Form farbloser Nadeln als Produkt erhalten. (KW-431)

R_f (PE/EE 1:1) = 0.38

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.75 (d, 5-H₂), 7.51 (d, 4-H₂), 7.19 (bd, 8-H₂), 4.81 (dt, 9-H₂), 4.17 (t, 13-H₂), 4.03 (m, 10-H₂), 3.20 (1-H₂), 3.01 (b, 11-OH), 1.65 (m, 14-H₂), 1.34-1.25 (15-H₂, 16-H₂, 17-H₂, 18-H₂, 19-H₂, 20-H₂, 21-H₂), 0.87 (t, 22-H₃) ppm.

³J_{4,5} = 8.4, ³J_{8,9} = 7.3, ³J_{9,10} = 3.6, ³J_{13,14} = 6.6 Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 170.7 (12-C), 167.0 (7-C), 133.6 (6-C), 132.4 (4-C), 127.3 (5-C), 126.0 (3-C), 82.8 (2-C), 79.9 (1-C), 66.4 (13-C), 63.5 (10-C), 55.5 (9-C), 32.0, 29.61, 29.40, 29.31, 25.9, 22.8 (15-C, 16-C, 17-C, 18-C, 19-C, 20-C, 21-C), 28.6 (14-C), 14.2 (22-C) ppm.

Schmelzpunkt: 93°C.

Spezifischer Drehwert ($c = 9.23 \text{ mg}/10 \text{ mL}$ in CHCl_3 , 20°C):

$[\alpha]_{589} = +44.4$	$[\alpha]_{579} = +19.5$	$[\alpha]_{546} = +26.0$
$[\alpha]_{436} = +70.4$	$[\alpha]_{405} = +95.3$	$[\alpha]_{365} = +150.6$

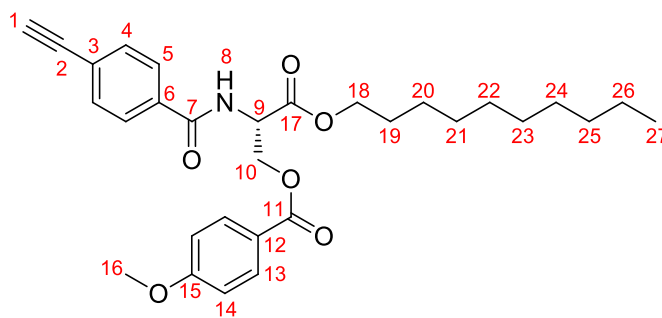
EI-MS m/z (%): 356 (4, $[\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{NO}_3]^+$), 170 (21, $[\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NO}]^+$), 129 (100, $[\text{C}_9\text{H}_5\text{O}]^+$).

ESI-HRMS ($\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{NO}_4$) berechnet: $m/z = 396.21453$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$
gemessen: $m/z = 396.21494$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3346$ (-CO-NH-), $2919+2853$ (-CH₂), 1746 (-COOR), 1623 (-COONH-), 1537 , 1369 , 1202 , 1054 , 855 , 766 (1,4-disubstituierter Aromat) cm^{-1} .

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 70.75	H: 8.37	N: 3.75
($\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{NO}_4$, %)	gefunden:	C: 70.70	H: 8.39	N: 3.73

6.3.13 *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-*O*-4'-(methoxy)benzoyl-L-Serindecylester **22**



22

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[178] werden in einem 500 ml Rundkolben *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Serindecylester **20** (8.30 g, 22.22 mmol, 1.0 Äq.), DMAP (271.5 mg, 2.22 mmol, 0.1 Äq.) und trockenes Pyridin (11ml) bei 0°C in 110 ml abs. DCM gelöst. Zur eiskalten Reaktionslösung wird 4-Methoxybenzoylchlorid **43** (3.79 g, 22.2 mmol, 1.0 Äq.), gelöst in 22 ml abs. DCM, über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 Stunden gerührt. Zur klaren Lösung werden 165 ml Et_2O gegeben, die entstehende Suspension wird filtriert. Das Filtrat wird mit 50 ml Portionen 4 M HCl gewaschen bis die wässrige Phase sauer bleibt,

anschließend mit 50 ml Portionen ges. NaHCO₃-Lösung bis sie basisch bleibt und schließlich mit 50 ml Wasser. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Nach Umkristallisieren (PE/EE 10:1) wird *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-*O*-4'-(methoxy)benzoyl-*L*-Serindecylester **22** (10.12 g, 19.94 mmol, 90%) in Form farbloser Nadeln als Produkt erhalten. (KW-489)

R_f (PE/EE 3:1) = 0.12

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.94 (13-H₂), 7.76 (5-H₂), 7.54 (4-H₂), 7.13 (bd, 8-H), 6.90 (14-H₂), 5.11 (m, 9-H), 4.73 (10-H₂), 4.21 (18-H₂), 3.84 (s, 16-H₃), 3.20 (s, 1-H), 1.63 (19-H₂), 1.31-1.20 (20-H₂, 21-H₂, 22-H₂, 23-H₂, 24-H₂, 25-H₂, 26-H₂), 0.87 (t, 27-H₃) ppm.

³J_{4,5} = 8.3 Hz, ³J_{8,9} = 7.4 Hz, ³J_{9,10} = 3.7 Hz, ³J_{13,14} = 8.9 Hz, ³J_{26,27} = 7.1 Hz

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 169.8 (17-C), 166.4 (7-C), 166.1 (11-C), 163.9 (15-C), 133.7 (6-C), 132.4 (4-C), 131.9 (13-C), 127.3 (5-C), 125.9 (3-C), 121.8 (12-C), 113.9 (14-C), 82.8 (2-C), 79.8 (1-C), 66.5 (18-C), 64.4 (10-C), 55.6 (16-C), 52.9 (9-C), 32.0 (25-C), 29.62, 29.55, 29.38, 29.28, 28.64 (19-C, 21-C, 22-C, 23-C, 24-C), 25.9 (20-C), 22.8 (26-C), 14.2 (27-C) ppm.

Schmelzpunkt: 88°C.

Spezifischer Drehwert (c = 9.85 mg/10 mL in CHCl₃, 20°C):

[α] ₅₈₉ = +71.1	[α] ₅₇₉ = +49.7	[α] ₅₄₆ = +61.9
[α] ₄₃₆ = +160.4	[α] ₄₀₅ = +221.3	[α] ₃₆₅ = +372.6

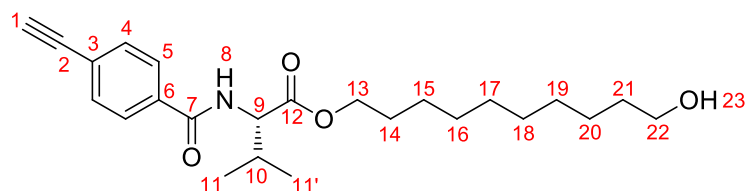
EI-MS m/z (%): 507 (2, [M]⁺), 372 (5, [C₂₂H₃₀NO₄]⁺), 355 (16, [C₂₂H₂₉NO₃]⁺), 170 (31, [C₁₁H₈NO]⁺), 135 (52, [C₈H₇O₂]⁺), 129 (100, [C₉H₅O]⁺).

ESI-HRMS (C ₃₀ H ₃₇ NO ₆)	berechnet: m/z = 508.26936 [M+H] ⁺
	gemessen: m/z = 508.27005 [M+H] ⁺

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3276 (-CO-NH-), 2923 (-CH₂), 1729 (-COOR), 1631 (-COONH-), 1537, 1278, 1098, 1019, 847, 770 (1,4-disubstituierter Aromat), 655, 635 cm⁻¹.

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 70.98	H: 7.35	N: 2.76
(C ₃₀ H ₃₇ NO ₆ , %)	gefunden:	C: 70.73	H: 7.31	N: 2.76

6.3.14 *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-(10-hydroxy)-decylester **48**



48

In einem 250 mL-Schlenkkolben werden 4-Ethynylbenzoyl-L-Valin **50** (3.55 g, 14.486 mmol, 1.0 Äq.) und Cs₂CO₃ (14.16 g, 14.486 mmol, 1.0 Äq) in 145 mL trockenem DMF unter Ar-Atmosphäre vorgelegt. 10-Bromdecan-1-ol **49** (2.9 mL, 14.5 mmol, 1.0 Äq.), gelöst in 10 mL getrocknetem DMF, wird zugegeben und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird filtriert und das DMF am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in DCM aufgenommen und gegen Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

Das Rohprodukt wird flash-säulenchromatographisch (PE/EE 2:1) gereinigt. *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-(10-hydroxy)-decylester wird als farbloses Öl (2.79 g, 6.95 mmol, 48 %) erhalten, welches zu einem farblosen Feststoff erstarrt. (KW-166)

R_f (PE/EE 2:1) = 0.15.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.75 (d, 5-H₂), 7.54 (d, 4-H₂), 6.69 (d, 8-H), 4.74 (m, 9-H), 4.15 (m, 13-H₂), 3.61 (t, 22-H₂), 3.19 (s, 1-H), 2.26 (m, 10-H), 1.74 (bs, 23-H), 1.65 (14-H₂), 1.54 (21-H₂), 1.36 – 1.27 (m, 15-H₂, 16-H₂, 17-H₂, 18-H₂, 19-H₂, 20-H₂), 1.00 (d, 11-H₃), 0.97 (d, 11'-H₃) ppm.

³J_{4,5} = 8.3 Hz, ³J_{8,9} = 8.5 Hz, ³J_{9,10} = 4.9 Hz, ³J_{21,22} = 6.9 Hz.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 172.3 (12-C), 166.6 (7-C), 134.3 (6-C), 132.4 (4-C), 127.2 (5-C), 125.7 (3-C), 82.8 (2-C), 79.7 (1-C), 65.7 (13-C), 63.1 (22-C), 57.7 (9-C), 32.9 (21-C), 31.8 (10-C), 29.52, 29.44, 29.18, 28.63 (14-C, 16-C, 17-C, 18-C, 19-C), 25.9, 25.8 (15-C, 20-C), 19.1, 18.1 (11-C, 11'-C) ppm.

Schmelzpunkt: 63°C.

Spezifischer Drehwert (c = 12.65 mg/10 mL in CHCl_3 , 20°C):

$[\alpha]_{589} = 39.52$	$[\alpha]_{579} = 27.67$	$[\alpha]_{546} = 34.78$
$[\alpha]_{436} = 93.28$	$[\alpha]_{405} = 99.60$	$[\alpha]_{365} = 153.35$

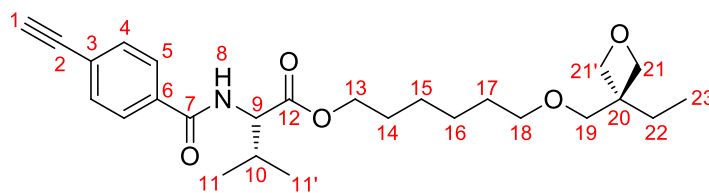
EI-MS m/z : 401 (3, $[\text{M}]^+$), 200 (73, $[\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NO}]^+$), 129 (100, $[\text{C}_9\text{H}_5\text{O}]^+$), 101 (10, $[\text{C}_8\text{H}_5]^+$).

ESI-HRMS ($\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{NO}_4$)	berechnet:	$m/z = 402.26389$	$[\text{M}+\text{H}]^+$
	gemessen:	$m/z = 402.26426$	$[\text{M}+\text{H}]^+$

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3282 (-C \equiv H), 2926 (-O-H), 2854 (-CH₂-), 1740 (-C=O, Ester), 1642 (-C=O, Amid), 853 (1,4-disubstituierter Aromat) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ($\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{NO}_4$, %)	berechnet:	C: 71.79	H: 8.79	N: 3.49
	gefunden:	C: 71.62	H: 8.74	N: 3.48

6.3.15 *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexylester **56**



56

21-H_a, 21'-H_a : anti zu Aminosäure; 21-H_s, 21'-H_s : syn zu Aminosäure;

In einem 25 ml Schlenkkolben werden *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-OH **50** (1.00 g, 4.07 mmol, 1.0 Äq.) und Cs₂CO₃ (1.99 g, 6.12 mmol, 1.5 Äq.) in 20 ml getrocknetem DMF unter Ar-Atmosphäre vorgelegt. 3-(((6-bromohexyl)oxy)methyl)-3-ethyloxetan **57** (1.25 g, 4.48 mmol, 1.1 Äq.) wird via Spritze zugegeben. Es wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

DMF wird soweit wie möglich am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand wird in Ethylacetat aufgenommen. Die organische Phase wird dreimal gegen Wasser und einmal gegen ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

Das erhaltene Rohprodukt wird flash-säulenchromatographisch an Kieselgel (PE/EE 5:1) gereinigt. *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexylester **56** wird als farbloses Öl (1.06 g, 2.39 mmol, 59%) erhalten. (KW-263)

R_f (PE/EE 2:1) = 0.27

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.75, (d, 5-H₂), 7.54 (d, 4-H₂), 6.68 (bd, 8-H), 4.74 (m, 9-H), 4.43 (d, 21-H_s, 21'-H_s), 4.35 (d, 21-H_a, 21'-H_a), 4.15 (m, 13-H₂), 3.50 (s, 19-H₂), 3.43 (t, 18-H₂), 2.26 (m, 10-H), 1.72 (q, 22-H₂), 1.66 (14-H₂), 1.57 (17-H₂), 1.38 (m, 15-H₂, 16-H₂), 1.00 (d, 11-H₃), 0.97 (d, 11'-H₃), 0.87 (t, 23-H₃) ppm.

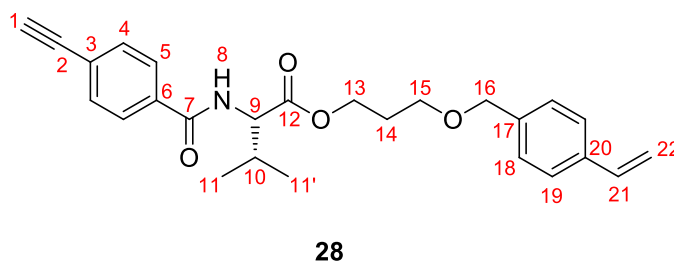
³J_{4,5} = 8.4 Hz, ³J_{8,9} = 8.5 Hz, ³J_{17,18} = 6.4 Hz, ³J_{21A,21B} = 5.8 Hz, ³J_{22,23} = 7.5 Hz,

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 172.3 (12-C), 166.6 (7-C), 134.3 (6-C), 132.4 (4-C), 127.1 (5-C), 125.7 (3-C), 82.8 (2-C), 79.7 (1-C), 78.6 (21-C, 21'-C), 73.6 (19-C), 71.5 (18-C), 65.6 (13-C), 57.7 (9-C), 43.5 (20-C), 31.8 (10-C), 29.5 (17-C), 28.6 (14-C), 26.9 (22-C), 25.88, 25.82 (15-C, 16-C), 19.1, 18.1 (11-C, 11'-C), 8.3 (23-C) ppm.

$$\begin{array}{lll} [\alpha]_{589} = 35.54 & [\alpha]_{579} = 20.73 & [\alpha]_{546} = 27.64 \\ [\alpha]_{436} = 87.85 & [\alpha]_{405} = 88.84 & [\alpha]_{365} = 143.13 \end{array}$$

ESI-HRMS ($\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{NO}_4$) berechnet: $m/z = 444.27445 \text{ [M+H]}^+$
gemessen: $m/z = 444.27520 \text{ [M+H]}^+$

6.3.16 *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-3-(4-vinylbenzyloxy)-propylester 28



Das erhaltene Rohprodukt wird flash-säulenchromatographisch an Kieselgel (PE/DE 3:1) gereinigt. *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-3-(4-vinylbenzyloxy)-propylester **28** wird als farbloses Öl (12.57 g, 29.66 mmol, 74%) erhalten. (KW-449)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.76 (d, 5-H₂), 7.55 (d, 4-H₂), 7.38 (d, 18-H₂), 7.28 (d, 19-H₂), 6.72 (m, 21-H), 6.69 (bd, 8-H), 5.74 (d, 22t-H), 5.23 (d, 22c-H), 4.75 (m, 9-H), 4.48 (s, 16-H₂), 4.30 (m, 13-H₂), 3.55 (m, 15-H₂), 3.22 (s, 1-H), 2.25 (m, 10-H), 1.98 (m, 14-H₂), 1.00 (d, 11-H₃), 0.97 (d, 11'-H₃) ppm.

$${}^3J_{4,5} = 8.1 \text{ Hz}, {}^3J_{18,19} = 8.0 \text{ Hz}, {}^3J_{21,22c} = 10.8 \text{ Hz}, {}^3J_{21,22t} = 17.8 \text{ Hz},$$

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 172.1 (12-C), 166.5 (7-C), 137.9 (17-C), 137.1 (20-C), 136.6 (21-C), 134.2 (6-C), 132.4 (4-C), 127.9 (19-C), 127.1 (5-C), 126.3 (18-C), 125.7 (3-C), 113, 9 (22-C), 82.8 (2-C), 79.7 (1-C), 72.9 (16-C), 66.5 (15-C), 62.8 (13-C), 57.6 (9-C), 31.8 (10-C), 29.1 (14-C), 19.1 (11-C), 18.2 (11'-C) ppm.

Spezifischer Drehwert ($c = 13.90 \text{ mg}/10 \text{ mL}$ in CHCl_3 , 20°C):

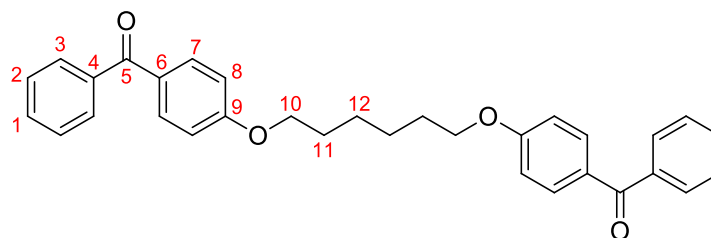
$$\begin{array}{lll} [\alpha]_{589} = 36.69 & [\alpha]_{579} = 18.70 & [\alpha]_{546} = 23.02 \\ [\alpha]_{436} = 61.15 & [\alpha]_{405} = 82.73 & [\alpha]_{365} = 133.09 \end{array}$$

EL-MS m/z (%): 419 ($[M]^+$), 286 ($[C_{17}H_{20}NO_3]^+$), 200 ($[C_{13}H_{14}NO]^+$), 129 (100, $[C_9H_5O]^+$), 117 ($[C_9H_9]^+$), 101 ($[C_8H_5]^+$).

ESI-HRMS ($\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{NO}_4$) berechnet: $m/z = 420.21693 \text{ [M+H]}^+$
gemessen: $m/z = 420.21700 \text{ [M+H]}^+$

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3286 (-CO-NH-), 2966 (-CH₂), 1734 (-COOR), 1647, 1494, 1197, 1102, 853, 826, 765 (1,4-disubstituierter Aromat) cm⁻¹.

6.3.17 1,6-Bisbenzophenoxyhexanol **52**



52

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 4-Hydroxybenzophenon **53** (1.00 g, 5.05 mmol, 2.0 Äq.) und Cs_2CO_3 (1.81 g, 5.55 mmol, 2.2 Äq.) in 50 ml trockenem DMF vorgelegt. 1,6-Dibromhexan **54** (615 mg, 2.52 mmol, 1.0 Äq.) wird langsam über eine Spritze zugegeben. Es wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das Lösungsmittel wird soweit wie möglich am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand zwischen Dichlormethan und Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit Dichlormethan extrahiert, ehe die vereinigten organischen Phasen gegen ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet werden. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

Das erhaltene Rohprodukt wird zunächst flash-säulenchromatographisch an Kieselgel (PE/EE 5:1) gereinigt ehe es aus Ethanol umkristallisiert wird. 1,6-Bisbenzophenoxyhexanol **52** wird in Form schimmernder, kristalliner Plättchen (630 mg, 1.32 mmol, 52%) erhalten. (KW-342)

R_f (PE/EE 1:1) = 0.55

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 7.82 (7- H_4), 7.75 (3- H_4), 7.56 (m, 1- H_2), 7.47 (m, 2- H_2), 6.95 (m, 8- H_4), 4.07 (t, 10- H_4), 1.87 (m, 11- H_4), 1.59 (12- H_2) ppm.

$^3J_{1,2}$ = 7.4 Hz, $^3J_{2,3}$ = 8.0 Hz, $^3J_{7,8}$ = 8.8 Hz, $^3J_{10,11}$ = 6.4 Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 195.7 (5-C), 162.9 (9-C), 138.5 (4-C), 132.7 (7-C), 132.0 (1-C), 130.2 (6-C), 129.8 (3-C), 128.3 (2-C), 114.2 (8-C), 68.1 (10-C), 29.2 (11-C), 26.0 (12-C) ppm.

Schmelzpunkt: 147 °C.

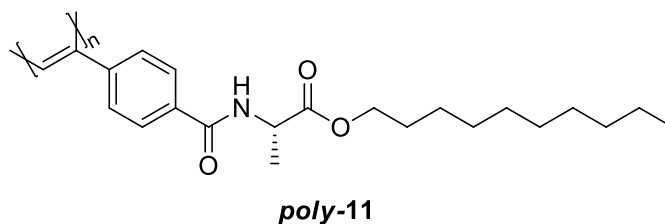
gemessen: $m/z = 479.22242$ $[M+H]^+$

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2943 (-CH₂), 1637 (-C=O), 1596 (-C=C, aromatisch), 1282, 1245, 1150, 1106, 847 (1,4-disubstituierter Aromat), 795, 739 (monosubstituierter Aromat), 692, 634 cm⁻¹.

gefunden: C: 80.07 H: 6.32 N: 0.0

6.4 Synthese der Polymere

6.4.1 *Poly- N-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Alanindecylester poly-11*



N-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Alanindecylester **11** wird nach AAV 4 umgesetzt und aus Benzol lyophilisiert. Das jeweilige Polymer wird als gelber Feststoff erhalten. Einwaagen und Ausbeuten sind Tabelle 6.1 zu entnehmen.

Tabelle 6.1 Einwaagen und Ausbeuten der Polymere *poly-11*.

#	<i>poly-11</i>	KW-	Monomer ^[a]		Rh-TPV-Lösung ^[b]			Ausbeute [%]
			m [g]	n [mmol]	V [ml]	n [mmol]	[Rh]:[M] ^[c]	
1	a	525	5.00	13.99	2.80	0.028	1:500	89
2	b	SF-15	5.50	15.39	3.08	0.031	1:500	84

[a] c = 0.2 M in THF [b] [Rh] = 0.01 M; vgl AAV 4 zur detaillierten Herstellung [c] Stoffmengenverhältnis Katalysator zu Monomer

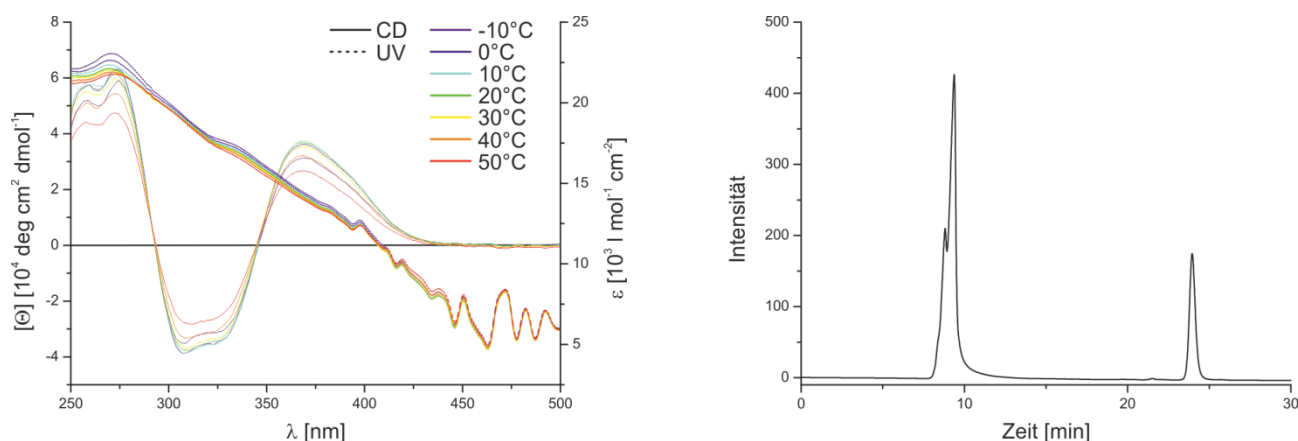


Abbildung 6.1 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-525 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-525 (THF).

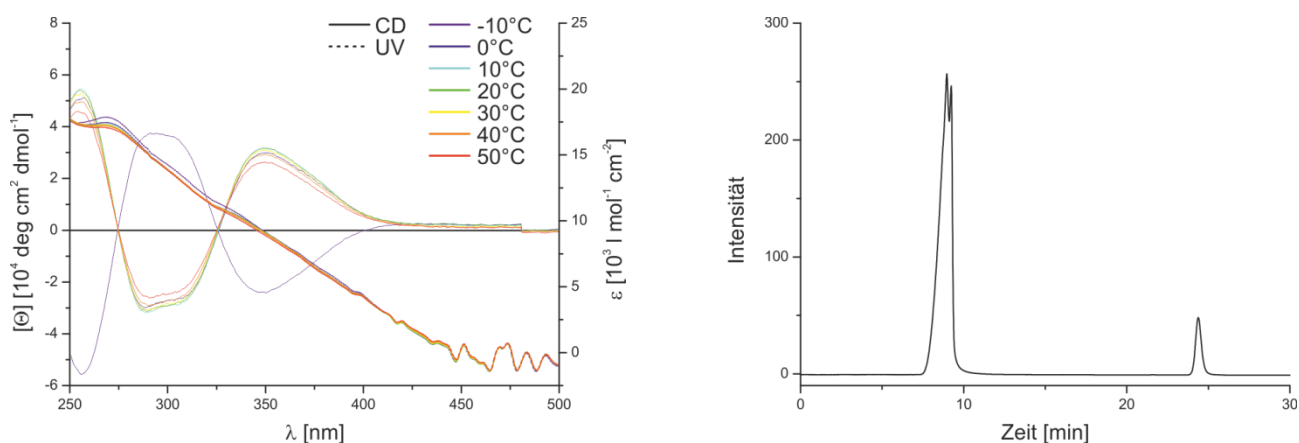


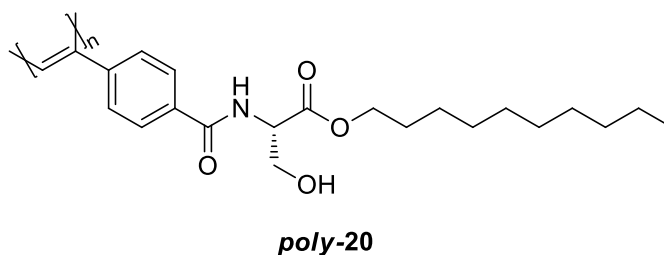
Abbildung 6.2 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-SF-15 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-SF-15 (THF).

Tabelle 6.2 Spezifische Drehwerte von *poly-11*

#	<i>poly-11</i>	KW-	<i>poly-</i>	c ^[a]	[α] ₅₈₉ ²⁰	[α] ₅₇₉ ²⁰	[α] ₅₄₆ ²⁰
1	a	525	11a	10.7	+617.4	+486.1	+654.8
2	b	SF-15	11b	9.7	+731.2	+576.7	+947.4

[a] Konzentration angegeben in mg/10 ml CHCl₃

6.4.2 *Poly-N(4-Ethynylbenzoyl)-L-Serindecylester poly-20*



N-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Serindecylester **20** wird nach AAV umgesetzt und aus 1,4-Dioxan lyophilisiert. Das Polymer wird als orange-gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 6.3 Einwaagen und Ausbeuten der Polymere x

#	<i>poly-</i>	KW-	Monomer ^[a]		Rh-TPV-Lösung ^[b]			Ausbeute [%]
			m [g]	n [mmol]	V [ml]	n [mmol]	[Rh]:[M] ^[c]	
1	20	434	6.00	16.06	3.21	0.032	1:500	97

[a] c = 0.2 M in THF [b] [Rh] = 0.01 M; vgl AAV 4 zur detaillierten Herstellung [c] Stoffmengenverhältnis Katalysator zu Monomer

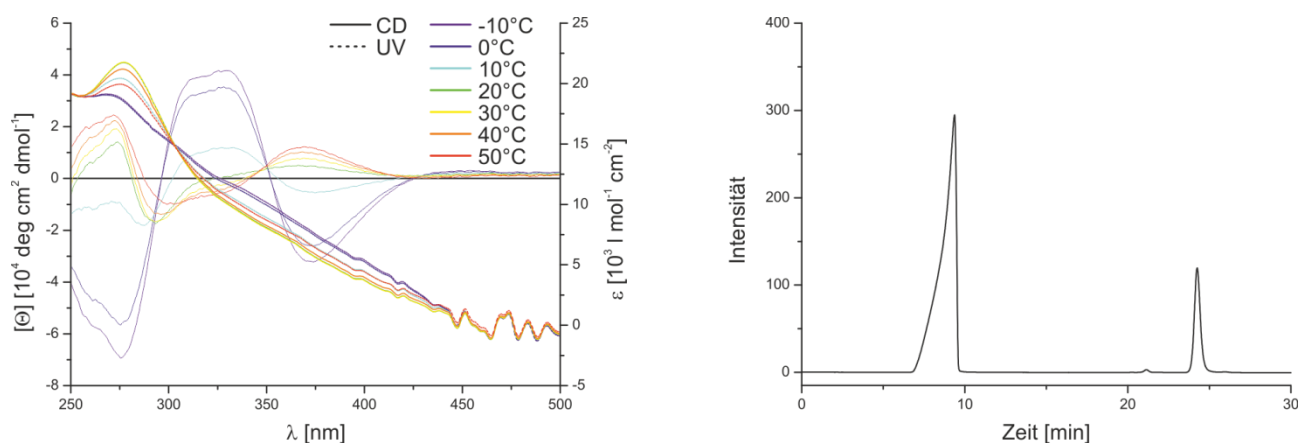


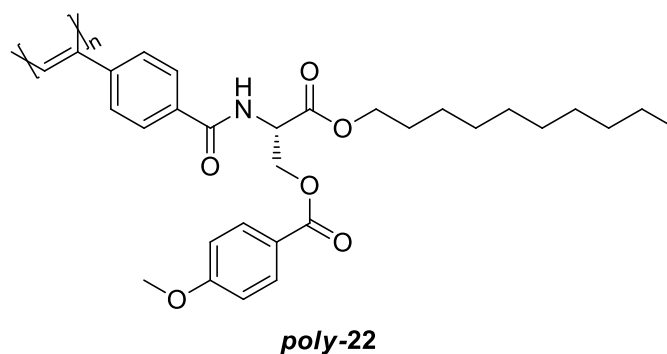
Abbildung 6.3 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-434 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-434 (0.1% TBAB in THF).

Tabelle 6.4 Spezifische Drehwerte von poly-

#	poly-20	KW-	c ^[a]	[α] ₅₈₉ ²⁰	[α] ₅₇₉ ²⁰	[α] ₅₄₆ ²⁰
1	a	434	10.18	294.7	157.2	402.7

[a] Konzentration angegeben in mg/10 ml CHCl₃

6.4.3 Poly-N-(4-Ethynylbenzoyl)-O-4'-(methoxy)benzoyl-L-Serindecylester *poly-22*



N-(4-Ethynylbenzoyl)-O-4'-(methoxy)benzoyl-L-Serindecylester **22** wird nach AAV 4 umgesetzt. Das jeweilige Polymer wird als gelber Feststoff erhalten. Einwaagen und Ausbeuten sind Tabelle 6.5 zu entnehmen.

Tabelle 6.5 Einwaagen und Ausbeuten der Polymere *poly-22*.

#	<i>poly-22</i>	KW-	Monomer ^[a]		Rh-TPV-Lösung ^[b]			Ausbeute [%]
			m [g]	n [mmol]	V [ml]	n [mmol]	[Rh]:[M] ^[c]	
1	a	501	5.00	9.85	1.97	0.020	1:500	96
2	b	506	5.00	9.85	1.97	0.020	1:500	97
3	c	514	5.00	9.85	1.97	0.020	1:500	99

[a] c = 0.2 M in THF [b] [Rh] = 0.01 M; vgl AAV 4 zur detaillierten Herstellung [c] Stoffmengenverhältnis Katalysator zu Monomer

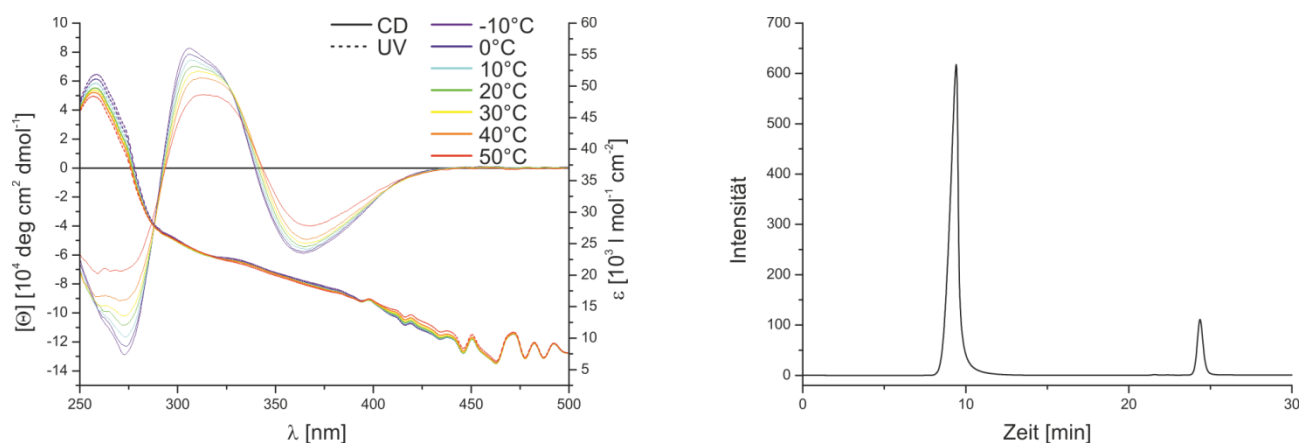


Abbildung 6.4 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-501 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-501 (THF).

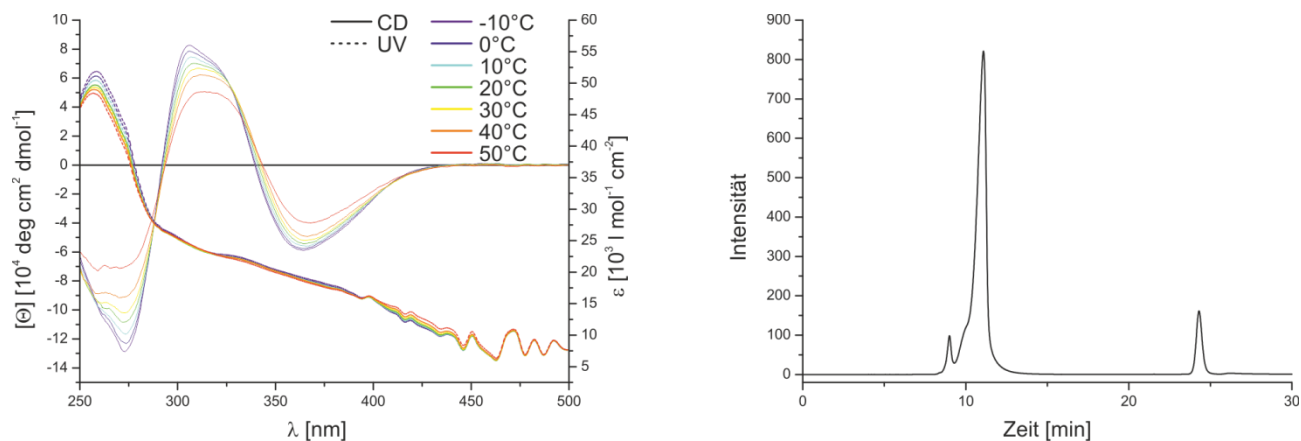


Abbildung 6.5 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-506 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-506 (THF).

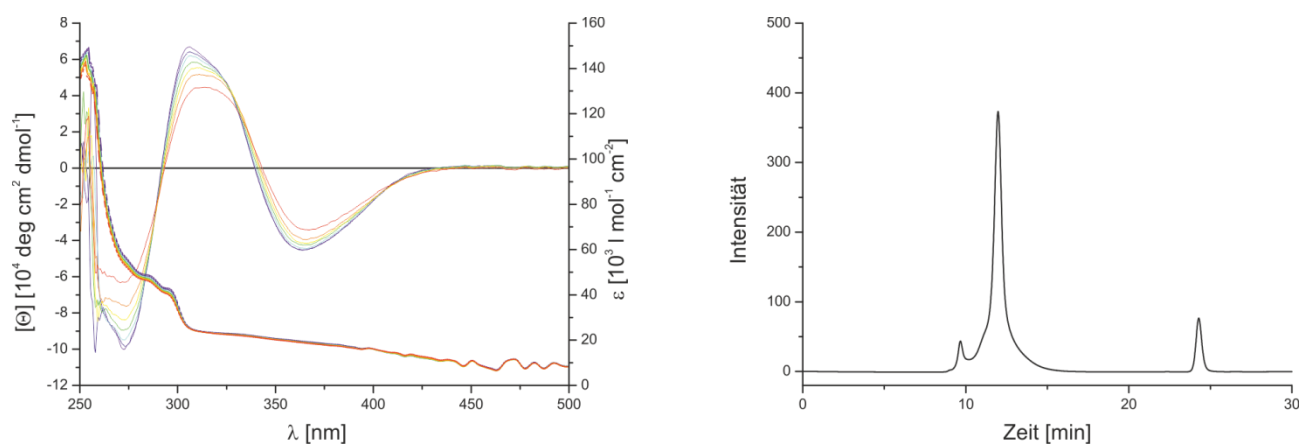


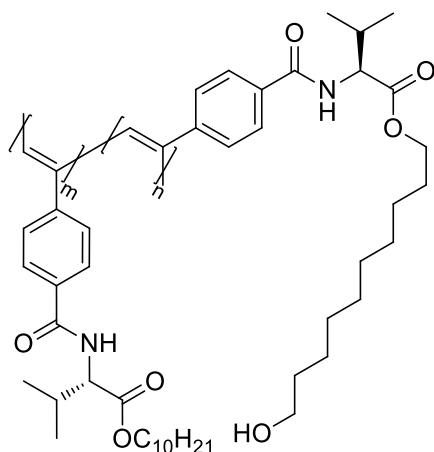
Abbildung 6.6 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-514 (CHCl_3). Rechts: GP-Chromatogramm KW-514 (THF).

Tabelle 6.6 Spezifische Drehwerte von *poly-22*

#	<i>poly-22</i>	KW-	$c^{[a]}$	$[\alpha]_{589}^{20}$	$[\alpha]_{579}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$
1	a	501	9.9	-517.7	-751.2	-893.4
2	b	506	9.3	-518.3	-755.9	-896.3
3	c	514	10.5	-512.3	-759.0	-844.4

[a] Konzentration angegeben in mg/10 ml CHCl_3

6.4.4 *Poly-N-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-decylester-co-N-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-(10-Hydroxy)-decylester poly-12-co-48*



poly-12-co-48

N-(4-Ethynylbenzoyl)-*L*-Valindecylester **12** und *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-*L*-Valin-(10-hydroxy)-decylester **48** werden nach AAV 3 umgesetzt und aus Benzol lyophilisiert. Das jeweilige, statistische Copolymer wird als orange-gelber Feststoff erhalten, Einwaagen und Ausbeuten sind Tabelle 6.7 zu entnehmen.

Tabelle 6.7 Einwaagen und Ausbeuten der Polymere *poly-12-co-48*.

#	<i>poly-12-co-48</i>	KW-	%OH ^[a]	Monomer 12 ^[b]		Monomer 48 ^[b]		[Rh(nbd)Cl] ₂ ^[c]		Ausbeute [%]
				m [mg]	n [mmol]	m [mg]	n [mmol]	V [ml]	n [μmol]	
1	a	070	10	1.73	4.48	200	0.50	0.72	4.9	88
2	b	163	5	1.82	4.73	100	0.25	0.72	4.9	91
3	c	164	10	1.73	4.48	200	0.50	0.72	4.9	92
4	d	165	15	1.63	4.23	300	0.75	0.72	4.9	90
5	e	190	2	1.00	2.59	21	0.05	0.38	2.6	92
6	f	192	1	1.50	3.89	16	0.04	0.56	3.9	89

[a] Anteil querverntzbarer Hydroxyfunktionen im Copolymer [b] c = 0.2 M bzgl. Aller Monomere in THF

[c] [Rh]:[M] 1:1000; c = 0.0069 mmol/ml

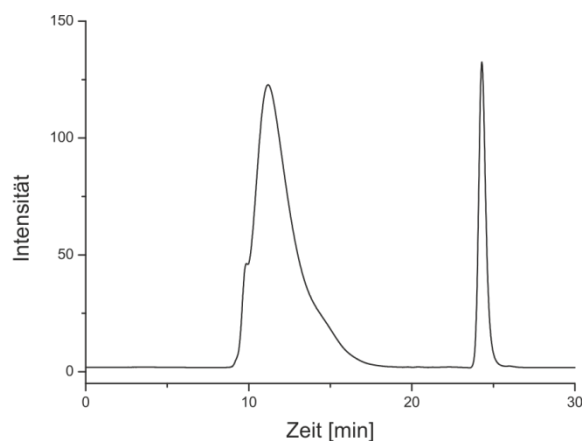
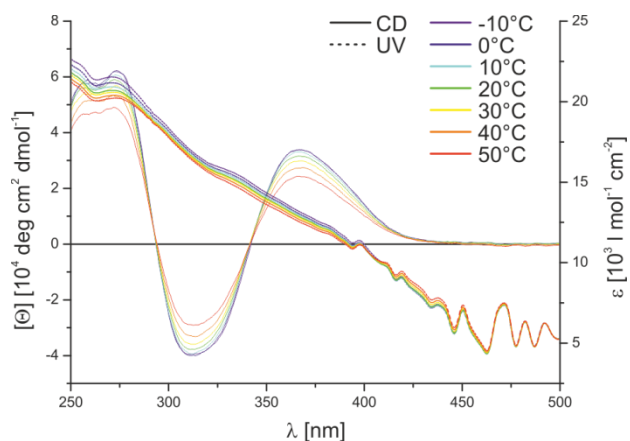


Abbildung 6.7 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-070 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-070 (THF).

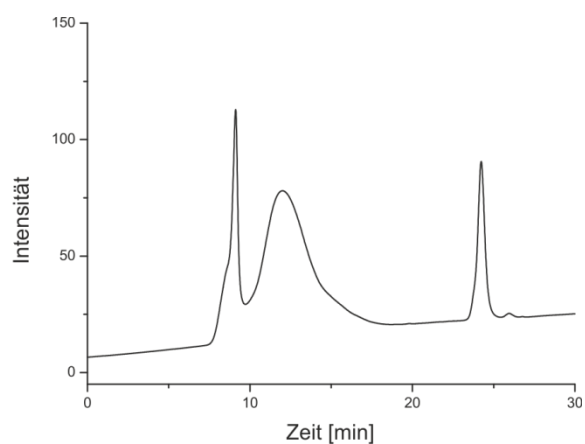
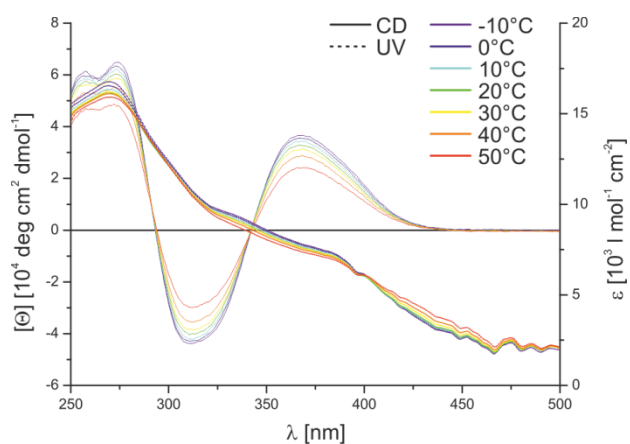


Abbildung 6.8 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-163 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-163 (THF).

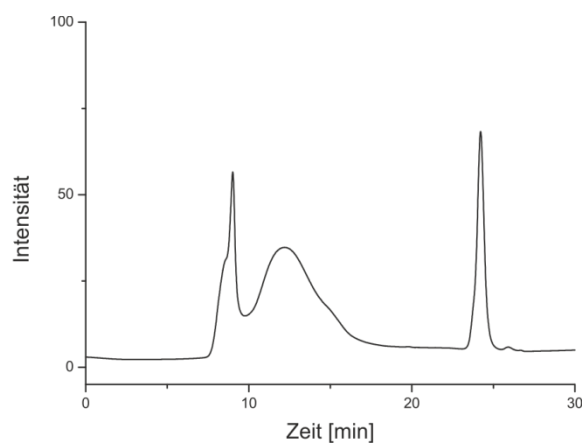
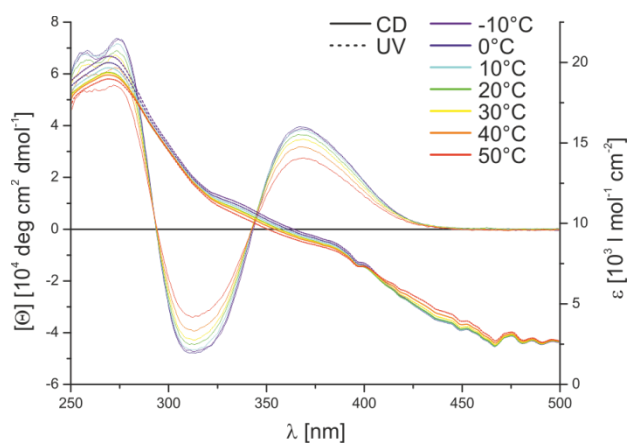


Abbildung 6.9 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-164 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-164 (THF).

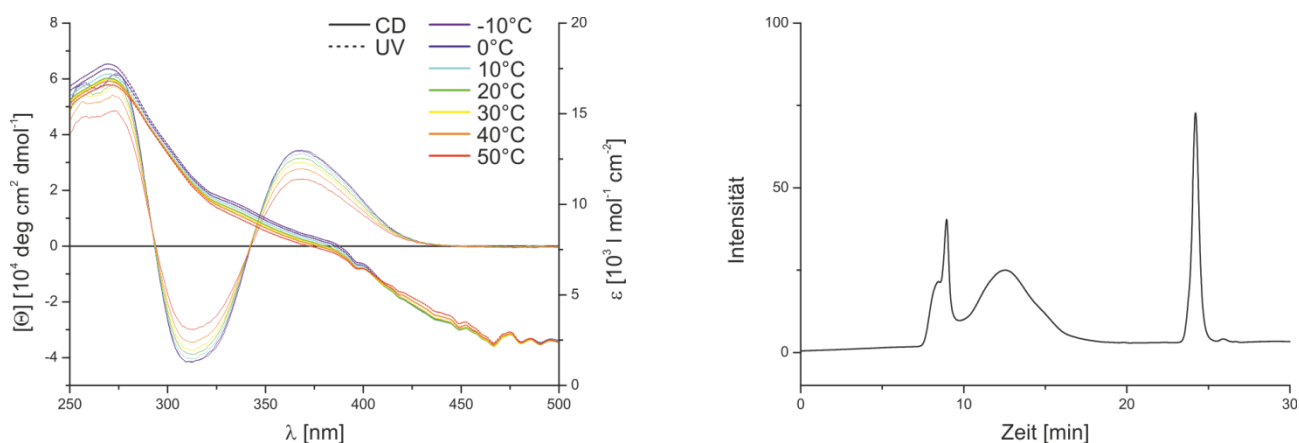


Abbildung 6.10 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-165 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-165 (THF).

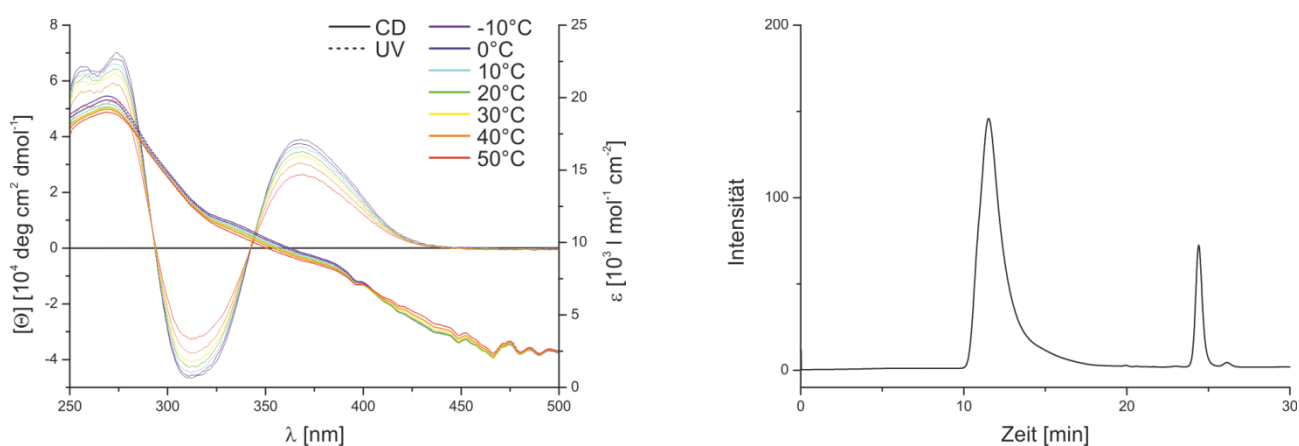


Abbildung 6.11 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-190 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-190 (THF).

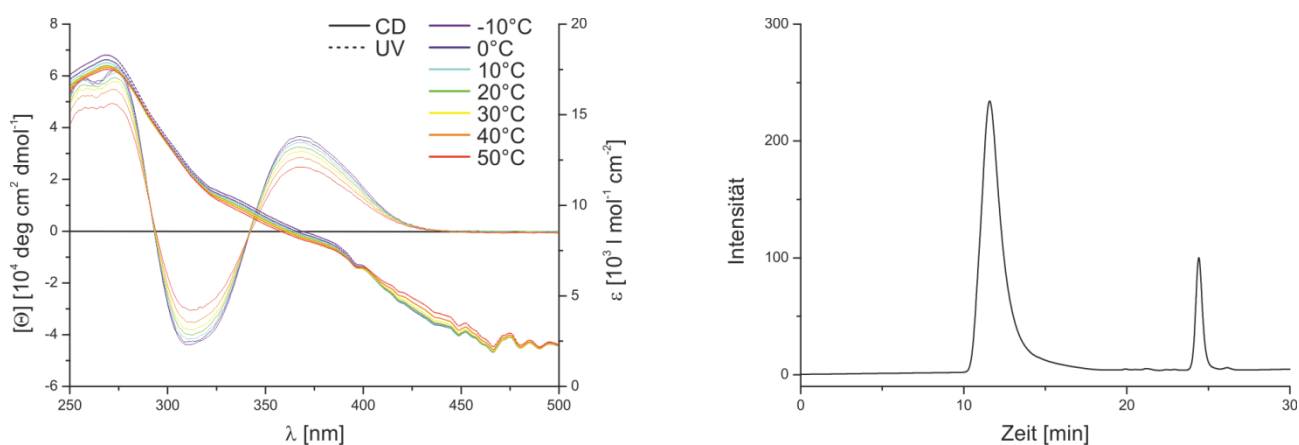


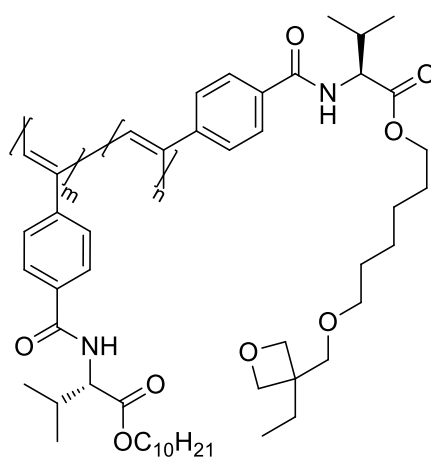
Abbildung 6.12 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-192 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-192 (THF).

Tabelle 6.8 Spezifische Drehwerte von *poly-12-co-48*

#	<i>poly-12-co-48</i>	KW-	$c^{[a]}$	$[\alpha]_{589}^{20}$	$[\alpha]_{579}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$
1	a	070	10.7	+560.7	+439.2	+728.9
2	b	163	9.2	+565.8	+402.6	+522.3
3	c	164	9.6	+585.7	+418.4	+742.6
4	d	165	9.7	+514.4	+360.1	+483.5
5	e	190	9.9	+555.0	+393.5	+706.3
6	f	192	10.2	+567.5	+420.7	+724.0

[a] Konzentration angegeben in mg/10 ml CHCl₃

6.4.5 *Poly-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valindecylester-co-N-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-6-((3-(hydroxymethyl)oxetan-3-yl)methoxy)hexylester*



poly-12-co-56

N-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valindecylester **12** und *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexylester **56** werden nach AAV 3 umgesetzt und aus Benzol lyophilisiert. Das jeweilige, statistische Copolymer wird als orange-gelber Feststoff erhalten, Einwaagen und Ausbeuten sind Tabelle 6.9 zu entnehmen.

Tabelle 6.9 Einwaagen und Ausbeuten der Polymere *poly-12-co-56*.

#	<i>poly-12-co-56</i>	KW-	%Oxetan ^[a]	Monomer 12 ^[b]		Monomer 56 ^[b]		[Rh(nbd)Cl] ₂ ^[c]		Ausbeute [%]
				m [mg]	n [mmol]	m [mg]	n [mmol]	V [ml]	n [μmol]	
1	a	277	10	1.17	3.04	150	0.34	0.49	3.9	89
2	b	278	100	-	-	500	1.27	0.16	1.1	90

[a] Anteil quervernetzbarer Oxetanfunktionen im Copolymer [b] c = 0.2 M bzgl. Aller Monomere in THF [c] [Rh]:[M] 1:1000; c = 0.0069 mmol/ml

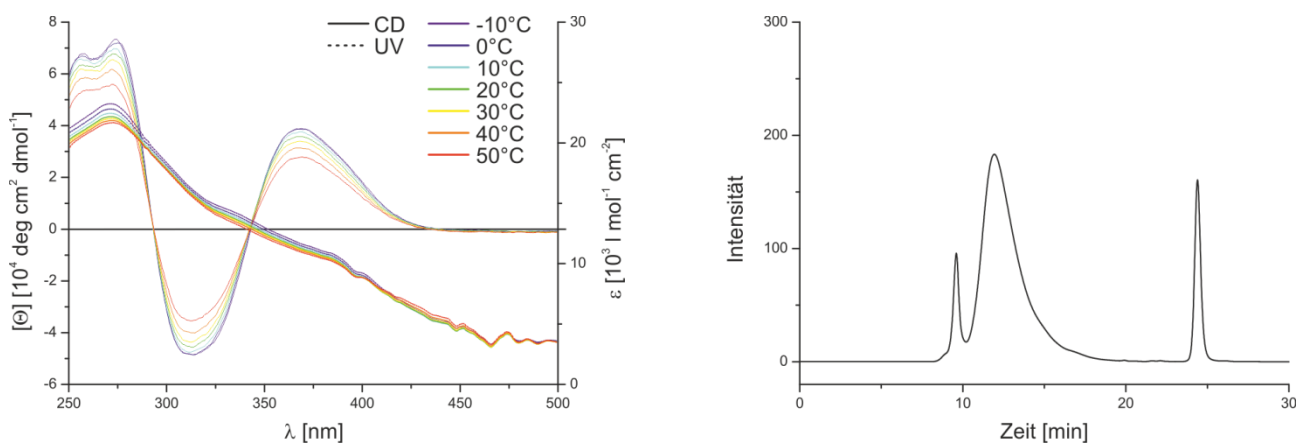


Abbildung 6.13 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-277 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-277 (THF).

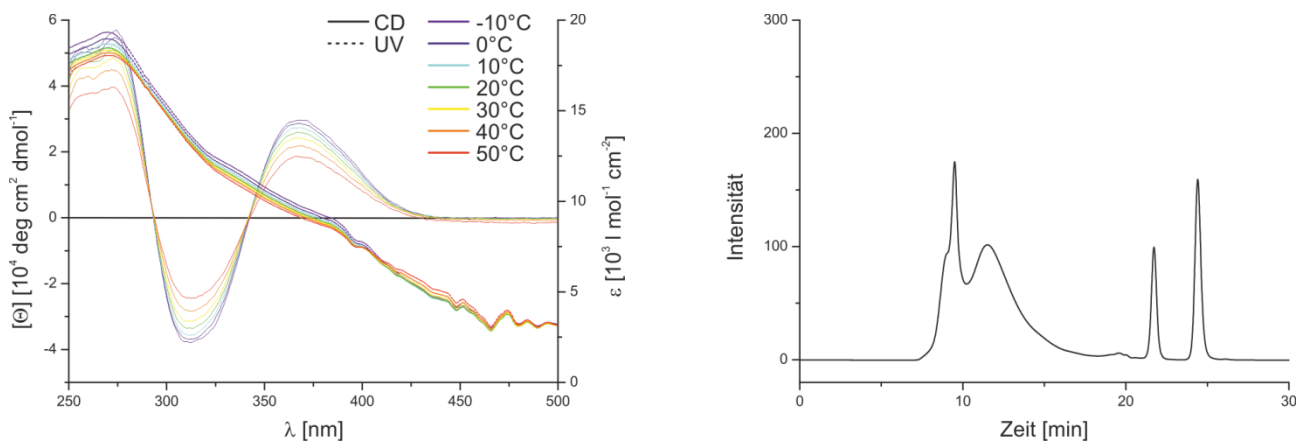


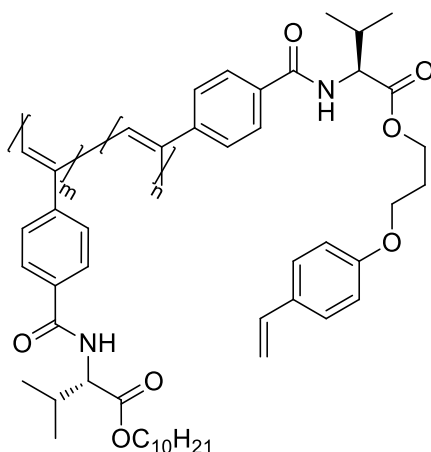
Abbildung 6.14 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-278 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-278 (THF).

Tabelle 6.10 Spezifische Drehwerte von *poly-12-co-56*.

#	<i>poly-12-co-56</i>	KW-	c ^[a]	[α] ₅₈₉ ²⁰	[α] ₅₇₉ ²⁰	[α] ₅₄₆ ²⁰
1	a	277	10.4	+608.7	+463.7	+782.5
2	b	278	-	n.b.	n.b.	n.b.

[a] Konzentration angegeben in mg/10 ml CHCl₃

6.4.6 *Poly*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valindecylester-*co*-*N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-3-(4-vinylbenzyloxy)-propylester



poly-12-co-28

N-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valindecylester **12** und *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valin-3-(4-vinylbenzyloxy)-propylester **28** werden nach AAV 3 (KW-127 – KW-334) bzw. AAV 4 (KW-465 – KW-482) umgesetzt und aus Benzol lyophilisiert. Das jeweilige, statistische Copolymer wird als orange-gelber Feststoff erhalten, Einwaagen und Ausbeuten sind Tabelle 6.11 zu entnehmen.

Tabelle 6.11 Einwaagen und Ausbeuten der Polymere *poly-12-co-28* nach AAV 3.

#	<i>poly-12-co-28</i>	KW-	%Styrol ^[a]	Monomer 12 ^[b]		Monomer 48 ^[b]		[Rh(nbd)Cl] ₂ ^[c]		Ausbeute [%]
				m [mg]	n [mmol]	m [mg]	n [mmol]	V [ml]	n [μmol]	
1	a	127	16.67	1.00	2.59	218	0.52	0.45	3.1	92
2	b	128	11.76	1.00	2.59	145	0.35	0.43	2.9	90
3	c	129	9.09	1.05	2.71	114	0.27	0.45	3.1	80
4	d	130	6.25	1.08	2.79	78	0.19	2.9	2.0	89
5	e	212	2	0.90	2.34	20	0.05	3.5	2.4	87
6	f	213	4	1.32	3.43	60	0.14	5.2	3.6	89
7	g	234 ^[d]	1	1.36	3.54	15	0.04	5.2	3.6	91
8	h	235 ^[e]	0.75	1.37	3.55	11	0.03	5.2	3.6	88
9	i	236 ^[f]	0.5	1.37	3.56	7.5	0.02	5.2	3.6	80
10	j	237	0.25	1.38	3.57	3.8	0.01	5.2	3.6	89

#	<i>poly</i> - 12-co-28	KW-	%Styrol ^[a]	Monomer 12 ^[b]		Monomer 48 ^[b]		[Rh(nbd)Cl] ₂ ^[c]		Ausbeute
				m [mg]	n [mmol]	m [mg]	n [mmol]	V [ml]	n [μmol]	
11	k	270	2	0.90	2.34	20	0.05	3.5	2.4	92
12	l	271 ^[g]	2	0.90	2.34	20	0.05	3.5	2.4	63
13	m	272	4	1.32	3.43	60	0.14	5.2	3.6	90
14	n	273 ^[g]	4	1.32	3.43	60	0.14	5.2	3.6	56
15	o	332	16	1.25	3.24	259	0.62	5.6	3.9	96
16	p	333	14	1.25	3.24	221	0.53	5.5	3.8	92
17	q	334	12	1.25	3.24	189	0.44	5.4	3.7	91

[a] Anteil quervernetzbarer Styrolfunktionen im Copolymer [b] c = 0.2 M bzgl. Aller Monomere in THF [c] [Rh]:[M] 1:1000; c = 0.0069 mmol/ml [d] c = 0.35 M [e] c = 0.4 M [f] THF:Et₃N 2:1 [g] c = 0.1 M

Tabelle 6.12 Einwaagen und Ausbeuten der Polymere *poly*-12-co-28 nach AAV 4.

#	<i>poly</i> - 12-co-28	KW-	%Styrol ^[a]	Monomer 12 ^[b]		Monomer 28 ^[b]		Rh-TPV-Lösung ^[c]		Ausbeute
				m [g]	n [mmol]	m [mg]	n [mmol]	V [ml]	n [mmol]	
18	r	465	10	4.50	11.67	544	1.30	2.59	0.026	71
19	s	468	12	4.50	11.67	668	1.59	2.65	0.027	97
20	t	471	14	4.30	11.15	763	1.82	2.59	0.026	95
21	u	475	16	4.30	11.15	889	2.12	2.65	0.027	94
22	v	477	18	4.10	10.63	982	2.34	2.59	0.026	94
23	w	482	20	4.00	10.38	1088	2.59	2.59	0.026	95

[a] Anteil quervernetzbarer Styrolfunktionen im Copolymer [b] c = 0.2 M bzgl. Aller Monomere in THF [c] [Rh]:[M] 1:500; [Rh] = 0.01 M; vgl AAV 4 zur detaillierten Herstellung

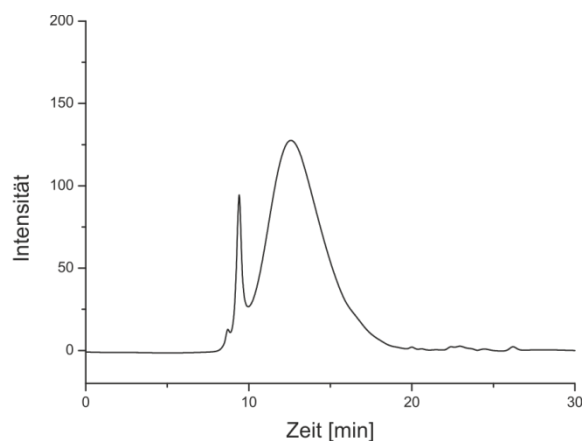
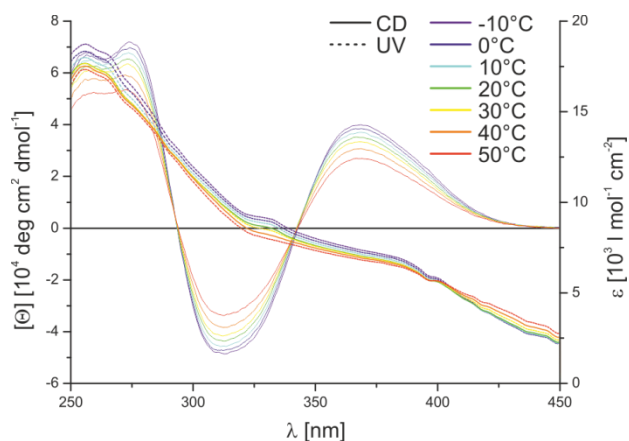


Abbildung 6.15 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-127 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-127 (THF).

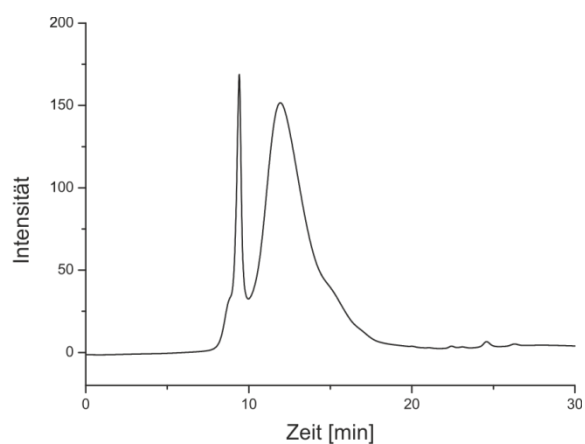
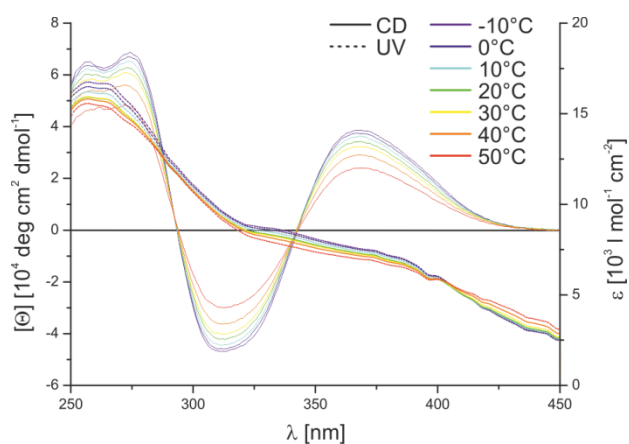


Abbildung 6.16 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-128 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-128 (THF).

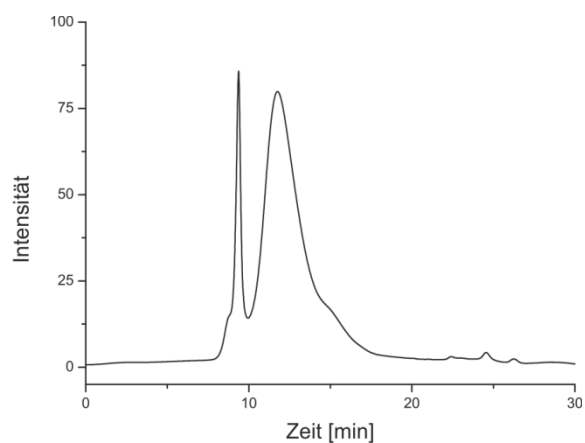
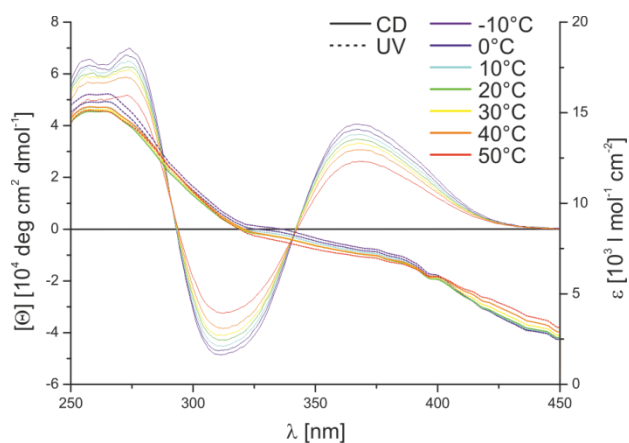


Abbildung 6.17 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-129 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-129 (THF).

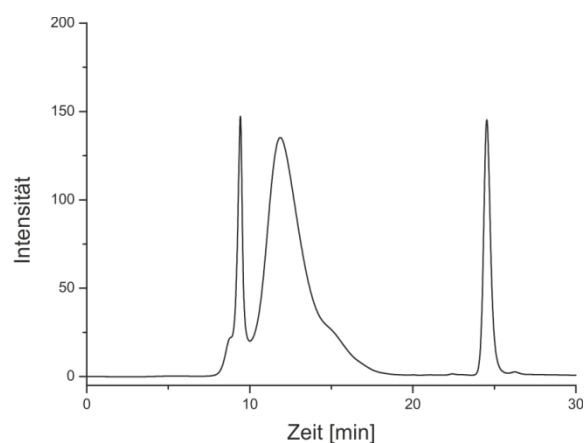
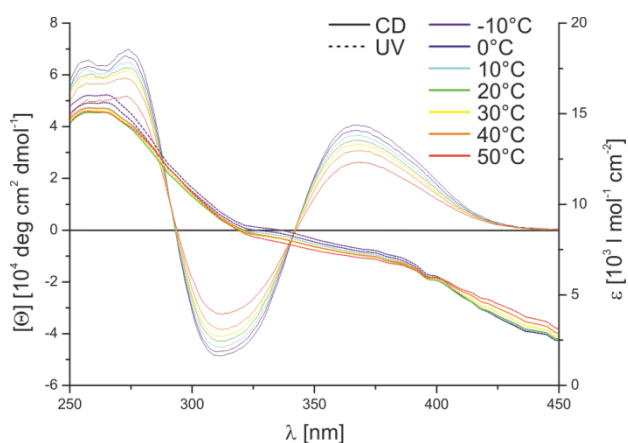


Abbildung 6.18 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-130 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-130 (THF).

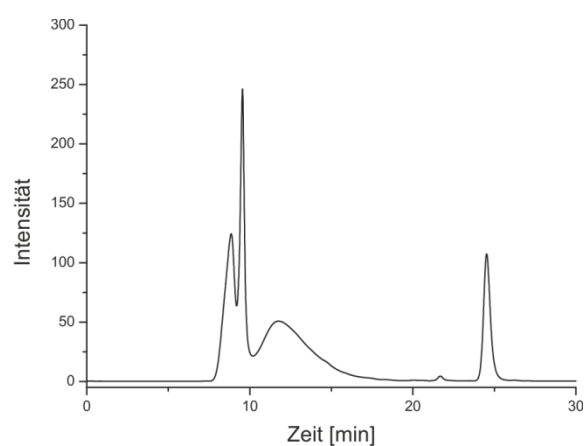
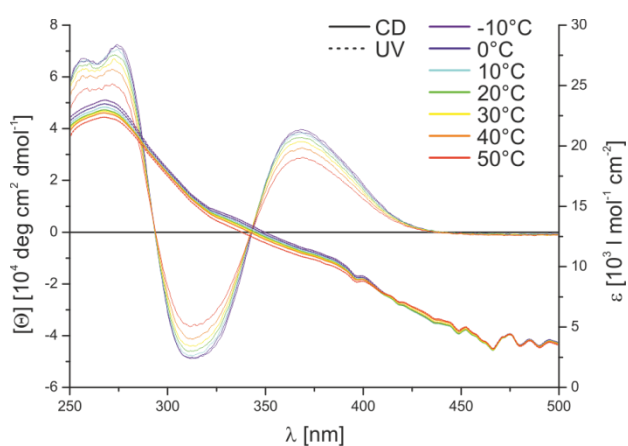


Abbildung 6.19 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-212 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-212 (THF).

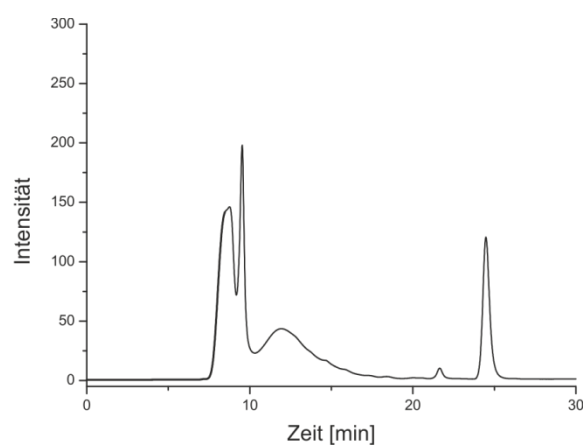
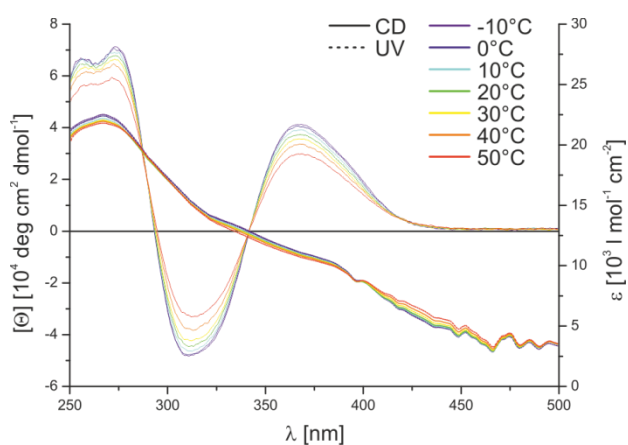


Abbildung 6.20 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-213 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-213 (THF).

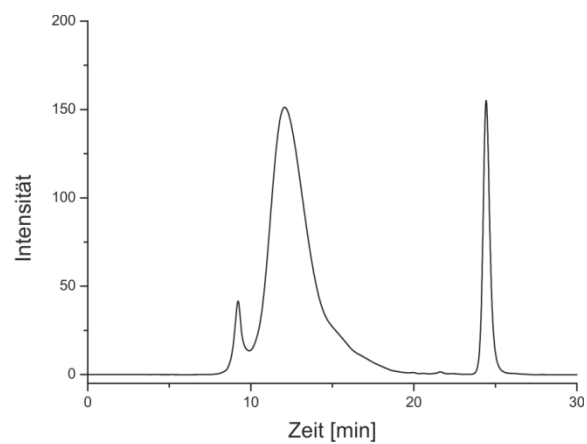
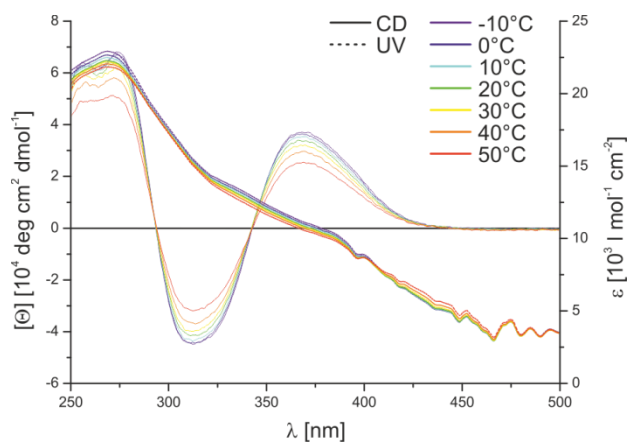


Abbildung 6.21 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-234 (CHCl_3). Rechts: GP-Chromatogramm KW-234 (THF).

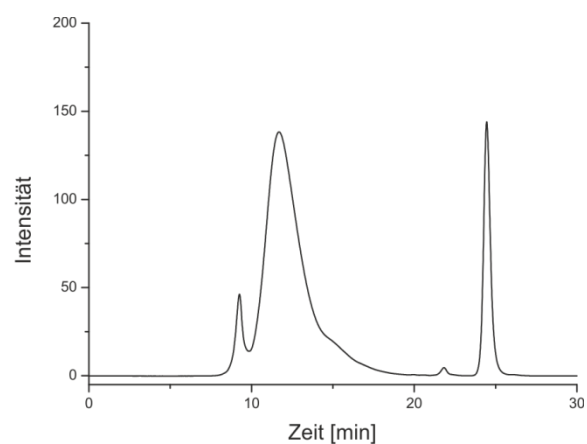
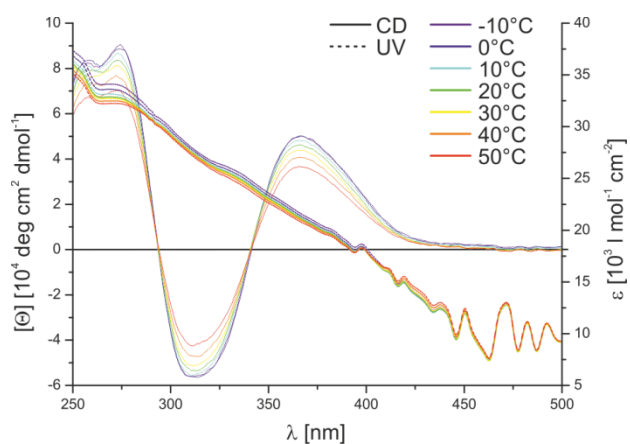


Abbildung 6.22 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-235 (CHCl_3). Rechts: GP-Chromatogramm KW-235 (THF).

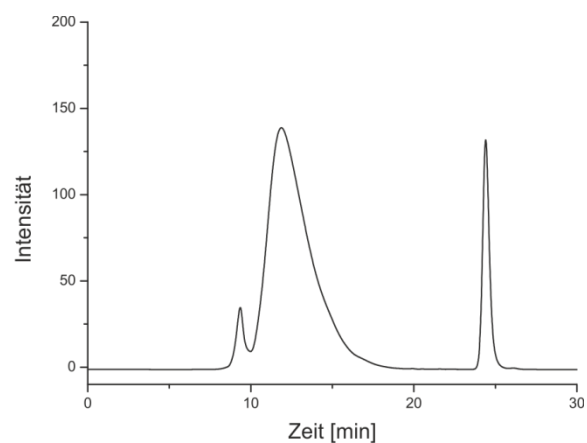
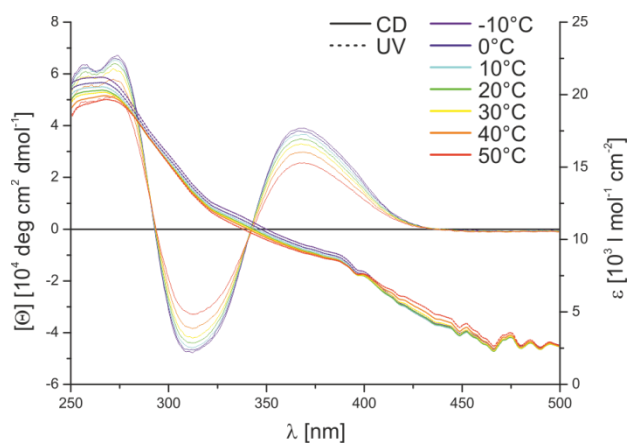


Abbildung 6.23 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-236 (CHCl_3). Rechts: GP-Chromatogramm KW-236 (THF).

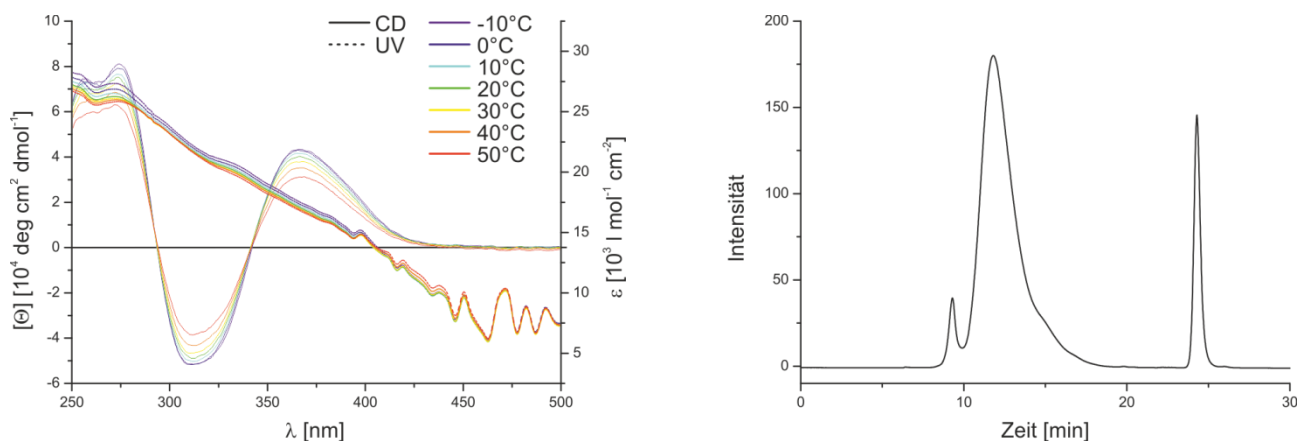


Abbildung 6.24 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-237 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-237 (THF).

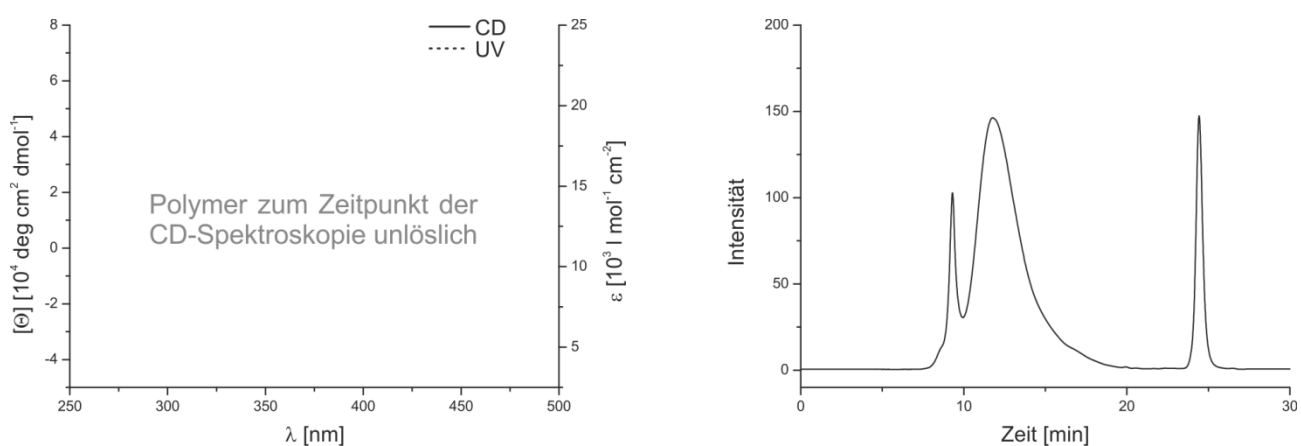


Abbildung 6.25 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-270 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-270 (THF).

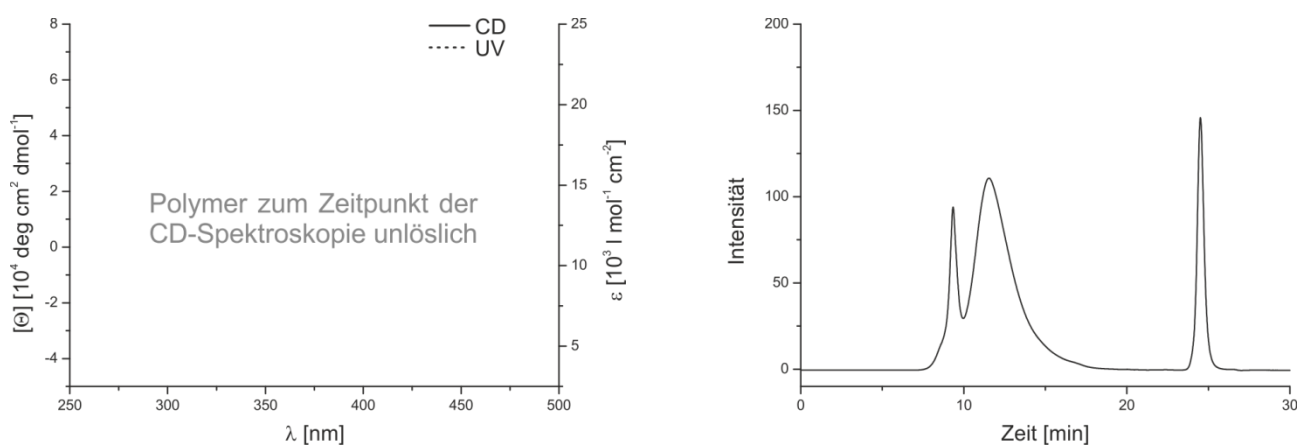


Abbildung 6.26 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-271 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-271 (THF).

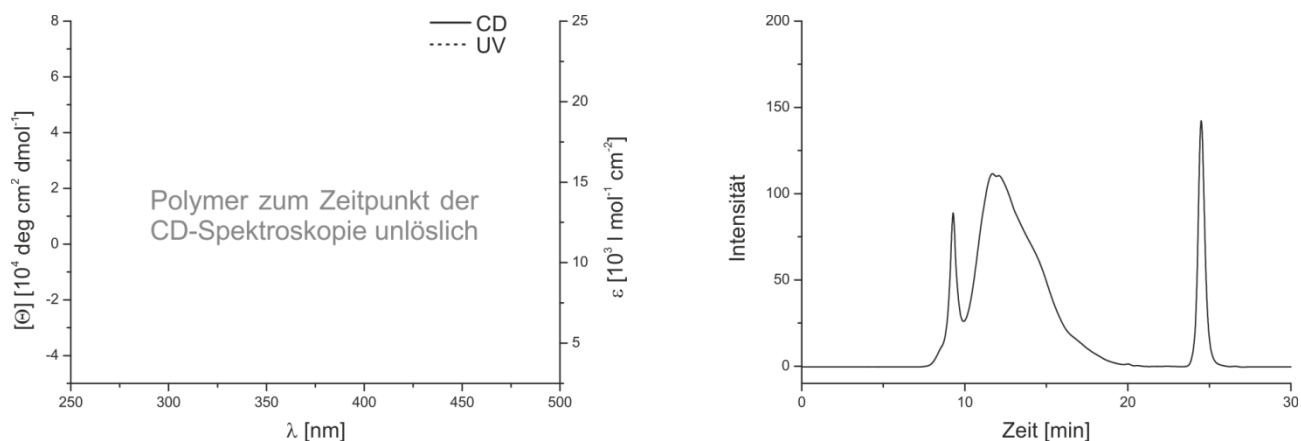


Abbildung 6.27 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-272 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-272 (THF).

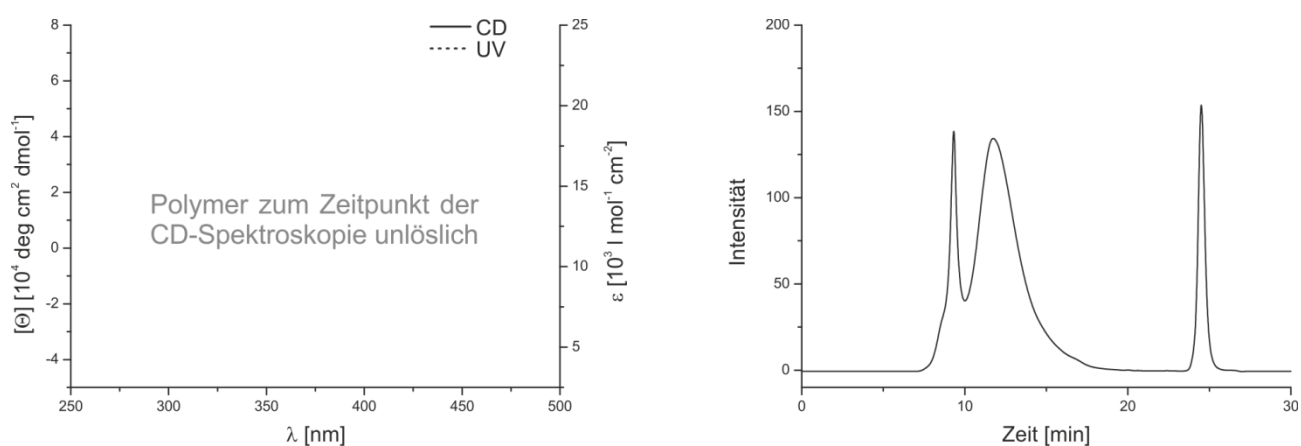


Abbildung 6.28 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-273 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-273 (THF).

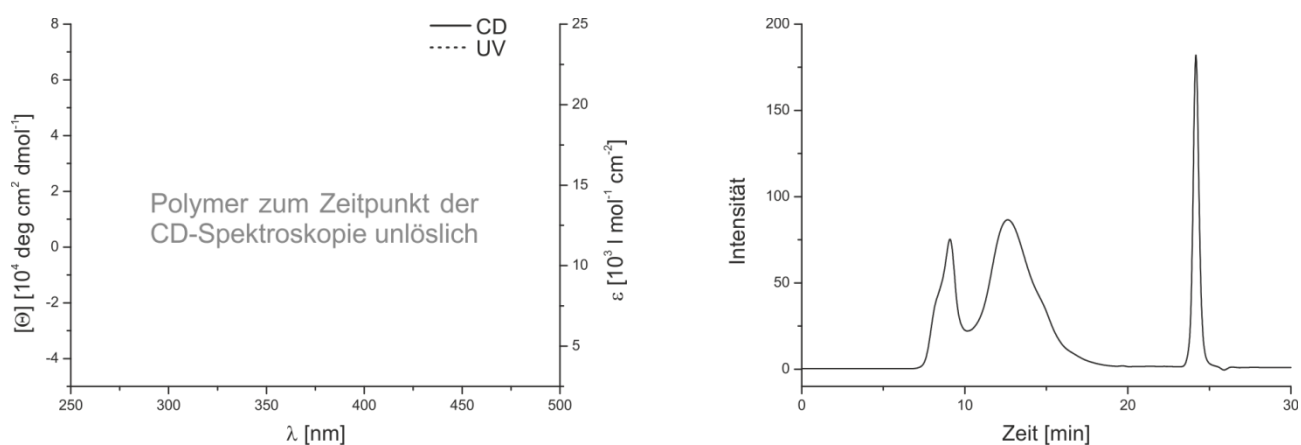


Abbildung 6.29 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-332 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-332 (THF).

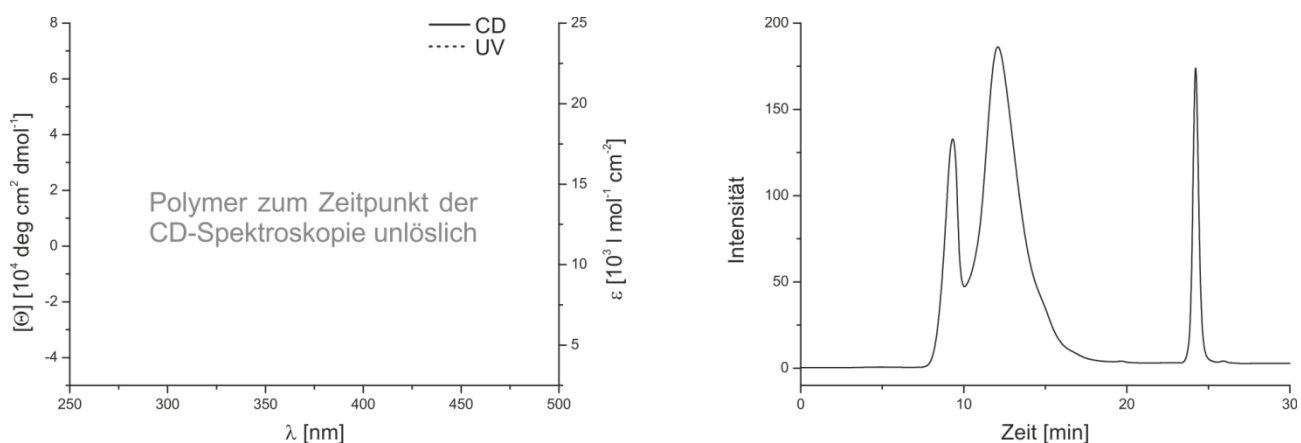


Abbildung 6.30 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-333 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-333 (THF).

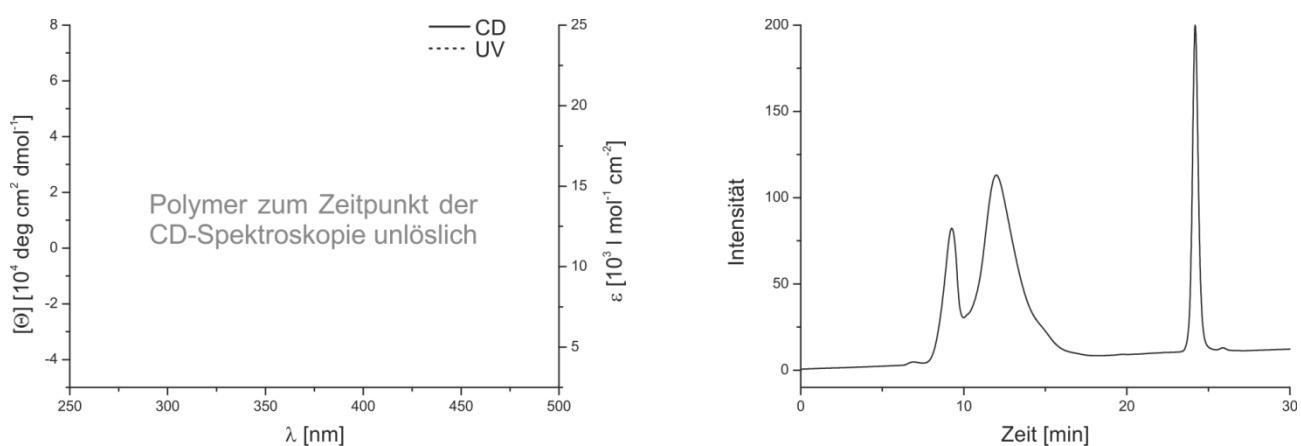


Abbildung 6.31 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-334 (CHCl₃). Rechts: GP-Chromatogramm KW-334 (THF).

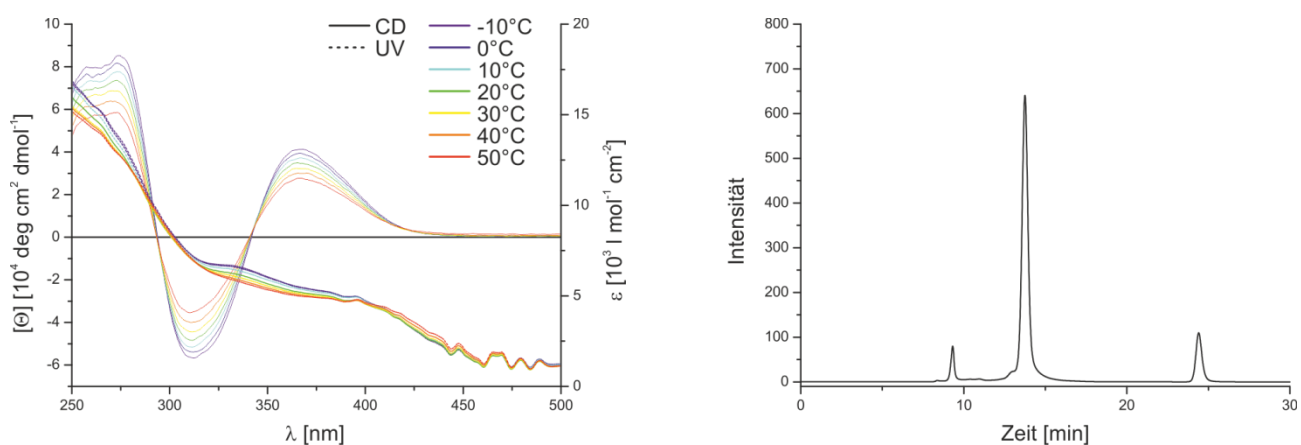


Abbildung 6.32 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-465 (THF). Rechts: GP-Chromatogramm KW-465 (THF).

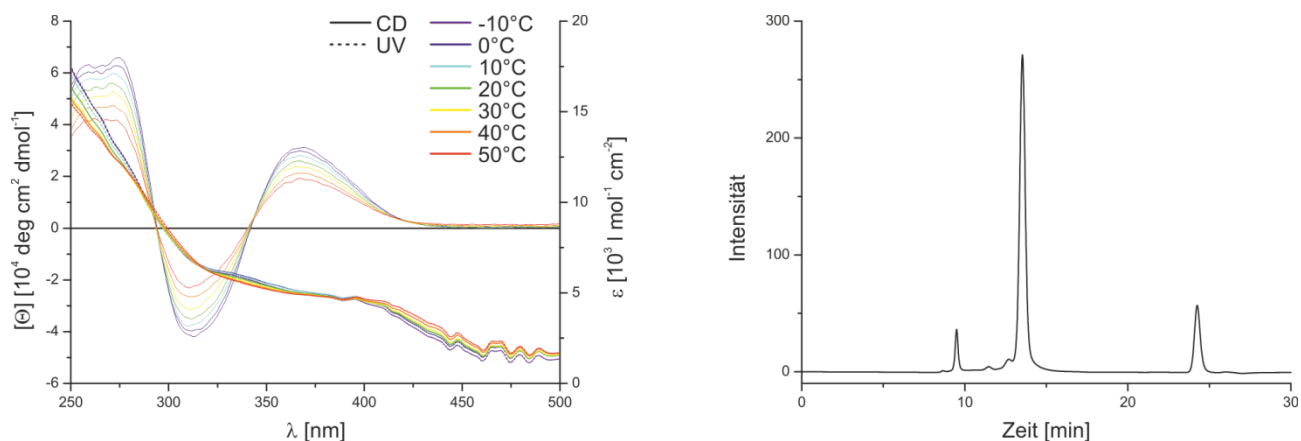


Abbildung 6.33 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-468 (THF). Rechts: GP-Chromatogramm KW-468 (THF).

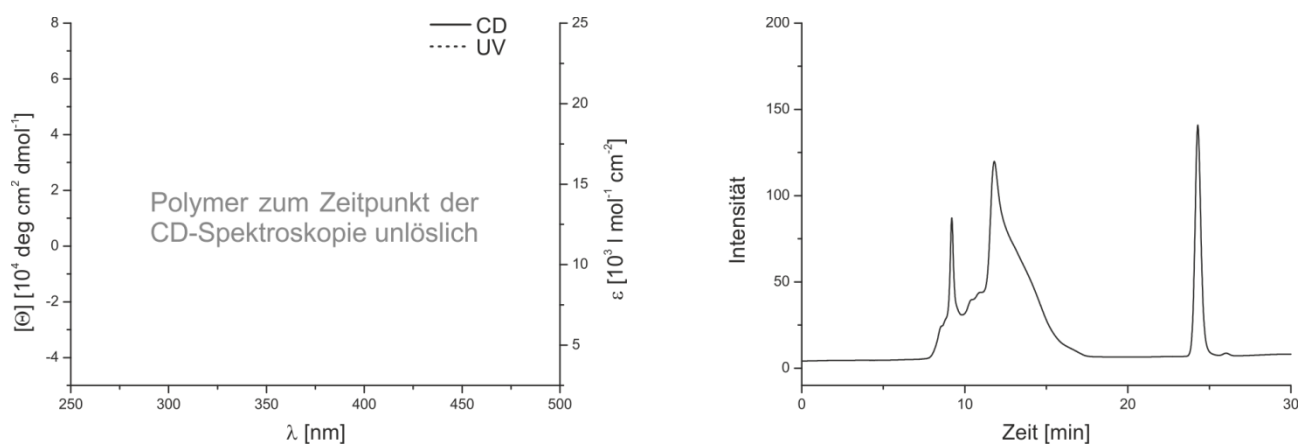


Abbildung 6.34 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-471 (THF). Rechts: GP-Chromatogramm KW-471 (THF).

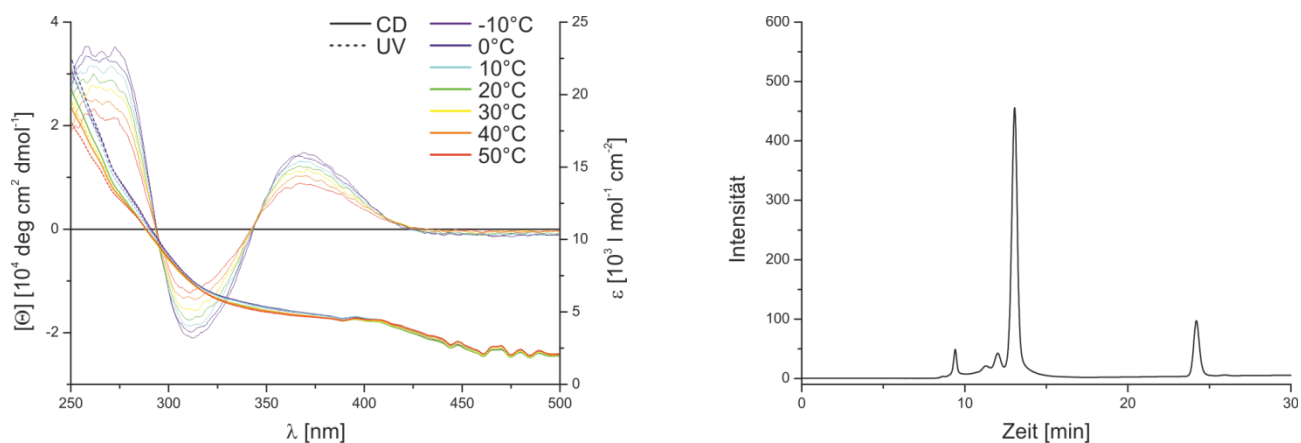


Abbildung 6.35 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-474 (THF). Rechts: GP-Chromatogramm KW-474 (THF).

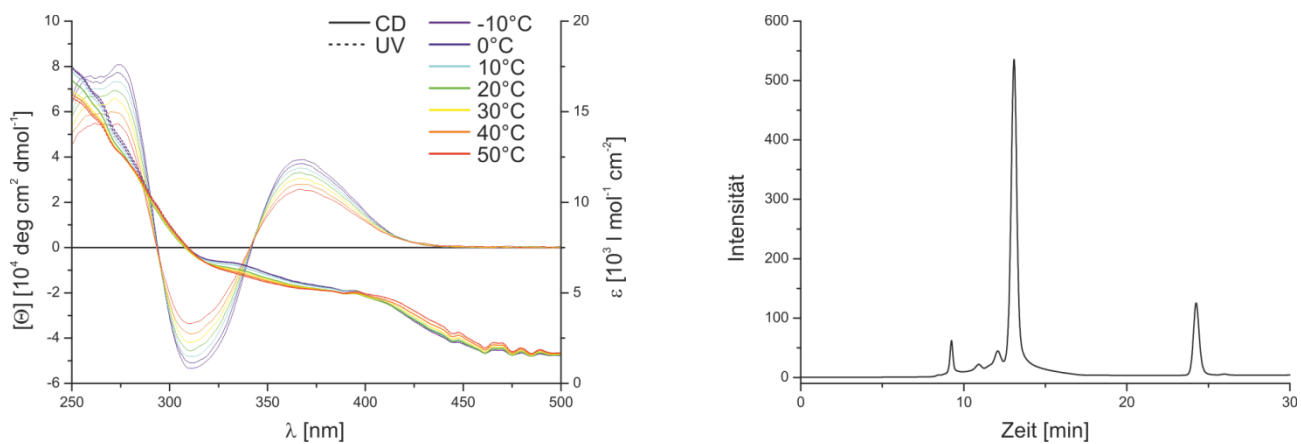


Abbildung 6.36 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-477 (THF). Rechts: GP-Chromatogramm KW-477 (THF).

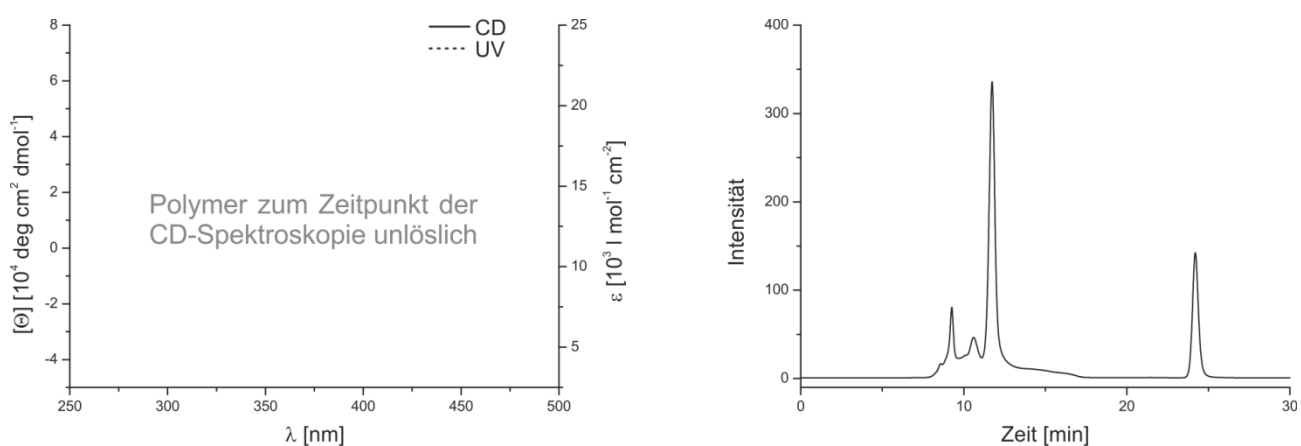


Abbildung 6.37 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum KW-482 (THF). Rechts: GP-Chromatogramm KW-482 (THF).

Tabelle 6.13 Spezifische Drehwerte von poly-12-*co*-28

#	<i>poly</i> -12- <i>co</i> -28	KW-	c ^[a]	$[\alpha]_{589}^{20}$	$[\alpha]_{579}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$
1	a	070	10.7	+560.7	+439.2	+728.9
2	b	127	-	n.b.	n.b.	n.b.
3	c	128	-	n.b.	n.b.	n.b.
4	d	129	-	n.b.	n.b.	n.b.
5	e	130	-	n.b.	n.b.	n.b.
6	f	212	-	n.b.	n.b.	n.b.
7	g	213	-	n.b.	n.b.	n.b.
8	h	234	10.0	+470.4	+340.3	+650.6
9	i	235	9.8	+549.9	+427.7	+743.3
10	j	236	10.5	+648.2	+543.3	+877.0
11	k	270	10.4	+613.0	+507.6	+842.9
12	l	271	-	n.b.	n.b.	n.b.
13	m	272	-	n.b.	n.b.	n.b.
14	n	273	-	n.b.	n.b.	n.b.
15	o	332	-	n.b.	n.b.	n.b.
16	p	333	-	n.b.	n.b.	n.b.
17	q	334	-	n.b.	n.b.	n.b.
18	r	465	9.2	+380.3	+239.4	+326.4
19	s	468	10.9	+357.8	+229.3	+311.9
20	t	471	-	n.b.	n.b.	n.b.
21	u	474	9.6	+383.8	+238.6	+321.6
22	v	477	10.7	+402.6	+290.2	+383.9
23	w	482	-	n.b.	n.b.	n.b.

6.5 Herstellung von Polymergelen auf PPA-Basis

6.5.1 Versuche zur Quervernetzung von *poly-12-co-48* mit 2,6-Toluoldiisocyanat **47**

Alle Gele werden in silylierten Glasröhrchen hergestellt, um eine kovalente Verknüpfung des 2,6-Toluoldiisocyanats **47** (TDI) mit den freien OH-Gruppen der Glasoberfläche zu verhindern. Hierfür wird ein 1:1-Gemisch aus SiMe_3Cl und SiMe_2Cl_2 in ein einseitig abgeschmolzenes, zylindrisches Glasröhrchen definierten Durchmessers gegeben und dieses mit einem Gummistopfen verschlossen. Nach 12 Stunden wird das Röhrchen entleert und fünfmal mit DCM gewaschen. Es wird für mindestens 3 Stunden bei 50°C getrocknet.

In ein silyliertes Glasröhrchen wird *poly-12-co-48* (ca. 150 mg) eingewogen (vgl. Abschnitt 6.6.1), mit dest. CHCl_3 versetzt, mit einem Gummistopfen fest verschlossen und per Handzentrifuge homogenisiert. Anschließend wird eine TDI-Stammlösung (10 mg/ml CHCl_3) zugegeben und durch Zentrifugieren erneut homogenisiert. Die Polymerlösung wird für mehrere Tage aufrecht im Dunkeln gelagert.

Variante A:

Das Röhrchen wird aufgebrochen und das Gel in CHCl_3 gelegt. In Abständen von ca. 24 Stunden wird das Lösungsmittel in 10%-Intervallen zu MeOH gewechselt (100:0, 90:10, usw.), sodass nach ca. 2 Wochen ein maximal kontrahierter Polymerstick in MeOH vorliegt. Der Stick wird an Luft getrocknet und, sofern zylindrisch und $d \leq 4$ mm, in ein NMR-Röhrchen mit CDCl_3 eingebracht, um seine Eigenschaften als Alignment-Medium zu untersuchen.

Variante B:

Das Röhrchen wird mit Hilfe eines Handschnellläufers der Firma Dremel® Diamanttrennscheibe beidseitig geöffnet und das Röhrchen für mehrere Tage an Luft getrocknet. Anschließend wird der Polymerstick mit einem Glasstab aus dem Röhrchen geschoben. Der Stick wird in Aceton eingelegt, mit einem Skalpell in ca. 2 cm lange Stücke geteilt und erneut an Luft getrocknet. Anschließend wird er, sofern zylindrisch und $d \leq 4$ mm, in ein NMR-Röhrchen mit CDCl_3 eingebracht, um seine Eigenschaften als Alignment-Medium zu untersuchen.

Tabelle 6.14 Parameter der Quervernetzungsreaktionen von *poly-12-co-48*.

#	poly-Tabelle	KW-	m _{PPA} [mg]	Ø _{Rohr} [mm]	%w/w	%OH ^[a]	%TDI ^[b]	t	Variante	Eigenschaften Gel
1	6.7-1	077	197.7	6	10,0	10	10	15d	-	nicht erfolgreich
2	6.7-1	078	146.8	6	10,0	10	50	15d	-	nicht erfolgreich
3	6.7-1	079	149.5	6	10,0	10	100	15d	-	nicht erfolgreich
4	6.7-1	080	149.4	8	10,0	10	10	15d	-	nicht erfolgreich
5	6.7-1	081	141.6	8	10,0	10	50	15d	-	nicht erfolgreich
6	6.7-1	082	148.7	8	10,0	10	100	15d	A	reißt beim Quellen
7	6.7-1	083	141,7	10	10,0	10	10	15d	-	nicht erfolgreich
8	6.7-1	084	116.1	10	10,0	10	50	15d	-	nicht erfolgreich
9	6.7-2	182	115.3	5	25,0	5	>100	-	A	vernetzt vorzeitig
10	6.7-3	183	153.8	5	25,0	10	>100	3d	A	reißt beim Quellen
11	6.7-6	200	191,0	4	25,0	1	50	2d	A	reißt beim Quellen
12	6.7-6	201	184,0	4	15,0	1	50	2d	-	nicht erfolgreich
13	6.7-5	202	177,0	5	19,2	2	50	2d	A	reißt beim Quellen
14	6.7-5	203	189,0	5	15,0	2	50	2d	A	reißt beim Quellen
15	6.7-2	363	200,0	7,8	20,0	5	50	24h	B	nicht zylindrisch
16	6.7-4	364	200,0	7,8	20,0	15	50	24h	B	nicht zylindrisch
17	6.7-2	368	250,0	9,8	15,0	5	50	5d	-	nicht erfolgreich
18	6.7-3	369	250,0	9,8	15,0	10	50	5d	-	nicht zylindrisch
19	6.7-3	370	250,0	7,7	20,0	10	50	3d	B	nicht zylindrisch
20	6.7-4	371	250,0	9,8	15,0	15	50	5d	-	nicht zylindrisch
21	6.7-4	374	255,0	5,8	25,0	15	50	5d	B	reißt beim Quellen
22	6.7-4	375	250,0	5,8	30,0	15	50	5d	B	nicht zylindrisch
23	6.7-3	378	244,0	4,8	33,0	10	50	5d	B	nicht zylindrisch
24	6.7-4	379	262,0	5,8	33,0	15	50	5d	B	nicht zylindrisch
25	6.7-3	382	250,0	5,8	35,0	10	50	5d	-	beim Öffnen zerstört
26	6.7-3	383	250,0	5,8	33,0	10	50	5d	B	nicht zylindrisch

[a] Prozentualer Anteil des hydroxyfunktionalisierten Monomers im Polymer bezogen auf die Einwaage [b] Stoffmengenverhältnis TDI bezogen auf prozentualen Anteil des hydroxyfunktionalisierten Monomers im Polymer

6.5.2 Herstellung von quervernetzten, styrolfunktionalisierten PPA-Gelen

Alle Gele werden in silylierten Glasröhrchen hergestellt. Hierfür wird ein 1:1-Gemisch aus SiMe_3Cl und SiMe_2Cl_2 in ein einseitig abgeschmolzenes, zylindrisches Glasröhrchen definierten Durchmessers gegeben und dieses mit einem Gummistopfen verschlossen. Nach 12 Stunden wird das Röhrchen entleert und fünfmal mit DCM gewaschen. Es wird für mindestens 3 Stunden bei 50°C getrocknet.

Variante A:

In ein silyliertes Glasröhrchen mit Normschliff NS 14.5 werden 70 – 500 mg Copolymer eingewogen (vgl. Abschnitt 6.6.1). Hierzu wird eine Stammlösung von AIBN in THF bzw. THF/Styrol gegeben. Die Lösung wird in flüssigem Stickstoff eingefroren und unter Vakuum mit einem Sauerstoffbrenner abgeschmolzen. Es wird zügig per Zentrifuge homogenisiert und für 24 h bei 60°C im Trockenschrank vernetzt.

Variante B:

In ein silyliertes Glasröhrchen werden 70 – 500 mg Copolymer eingewogen (vgl. Abschnitt 6.6.1). Hierzu wird eine Stammlösung von AIBN in THF bzw. THF/Styrol gegeben. Das Röhrchen wird fest mit einem Gummistopfen verschlossen, zügig per Zentrifuge homogenisiert und für 24 h bei 60°C im Trockenschrank vernetzt.

Nach erfolgreicher Quervernetzung werden die Röhrchen beidseitig mit einer Diamanttrennscheibe geöffnet und die Polymergele an Luft getrocknet. Wenn möglich, werden die Gele mit einem geeigneten Glasstab aus den Röhrchen heraus geschoben. Sollte dies aufgrund der hohen Adhäsion nicht möglich sein, werden die Röhrchen vorsichtig mit einem Hammer zerstört und die Glasscherben mit einer Pinzette entfernt. Die erhaltenen Sticks werden dreimal mit Aceton gewaschen (mehrere Stunden in Lösungsmittel einlegen), um nicht vernetztes Monomer heraus zu lösen. Die acetonnassen Gele werden mit einem Skalpell in ca. 2.5 cm lange Stücke geschnitten und in Glasrohren geeigneter Durchmesser getrocknet, um eine trocknungsinduzierte Krümmung zu vermeiden.

Nach mehrtägiger Trocknung an Luft können die Gele in einem NMR-Röhrchen mit deuteriertem Lösungsmittel versetzt werden (vgl. Abschnitt 6.6.2).

Anmerkung: zu Beginn dieser Arbeit wurden die hier erhaltenen Gele ebenfalls mit einem MeOH-Gradienten getrocknet (vgl. Abschnitt 6.5.1), hiervon wurde aber nach kurzer Zeit abgesehen, da sich die luftgetrockneten Gele als stabiler erwiesen. Zur besseren Übersicht sind nur die an Luft getrockneten Gele aufgeführt.

Tabelle 6.15 Parameter der Quervernetzungsreaktionen von *poly-12-co-28*.

#	<i>poly</i> - Tabelle	KW-	m _{PPA} [mg]	Ø _{Rohr} [mm]	%W/W	%Styrol ^[a]	%Matrix ^[b] [%v/v]	%AIBN ^[c] [mg/g]	t	Variante	d _{Stick} ^[d] [mm]
1	6.11-6	225	74.0	5	25.0	4	-	3	3d	A	- ^[e]
2	6.11-5	226	74.0	5	33.0	2	-	3	3d	A	- ^[f]
3	6.11-6	240	74.0	5	25.0	4	-	3	3d	A	<4 ^[g]
4	6.11-7	247	195.0	5	24.8	1	-	3	-	A	- ^[j]
5	6.11-7	248	241.0	5	15.0	1	-	3	3d	A	- ^[f]
6	6.11-8	249	162.0	5	25.0	0.75	-	3	3d	A	- ^[f]
7	6.11-8	250	179.0	5	15.0	0.75	-	3	-	A	- ^[h]
8	6.11-9	251	155.0	5	25.0	0.5	-	3	-	A	- ^[h]
9	6.11-9	252	152.0	5	14.9	0.5	-	3	-	A	- ^[h]
10	6.11-10	253	207.0	5	24.9	0.25	-	3	3d	A	- ^[f]
11	6.11-10	254	158.0	5	14.9	0.25	-	3	3d	A	- ^[f]
12	6.11-6	259	232.0	5	34.9	4	-	3	-	A	- ^[h]
13	6.11-6	260	113.0	5	14.9	4	-	3	3d	A	<4 ^[e]
14	6.11-13	279	258.0	5	29.6	4	-	3	3d	A	<4 ^[e]
15	6.11-14	280	212.0	5	29.9	4	-	3	3d	A	<4 ^[e]
16	6.11-11	281	220.0	5	30.0	2	-	3	3d	A	<4 ^[e]
17	6.11-12	282	217.0	5	29.9	2	-	3	3d	A	<4 ^[i]
18	6.11-11	286	208.0	4	29.6	2	-	3	3d	A	<4 ^[e]
19	6.11-14	287	157.0	4	29.8	4	-	3	3d	A	<4 ^[g]
20	6.11-1	300	293.0	4	30.0	16.7	-	3	-	A	- ^[h]
21	6.11-2	301	188.0	4	30.0	11.8	-	3	3d	A	<4 ^[g]
22	6.11-3	302	201.0	4	30.0	9.1	-	3	3d	A	<4 ^[g]
23	6.11-15	335	294.0	4	30.0	16.0	-	3	3d	A	<4 ^[g]
24	6.11-16	336	452.0	4	30.0	14.0	-	3	3d	A	<4 ^[g]
25	6.11-17	337	432.0	5	25.0	12.0	-	3	3d	A	<4 ^[g]
26	6.11-16	338	315.0	5	25.0	14.0	-	3	3d	A	<4 ^[g]

#	poly- Tabelle	KW-	m _{ppA} [mg]	Ø _{Rohr} [mm]	%W/W	%Styrol ^[a]	%Matrix ^[b] [%V/V]	%AIBN ^[c] [mg/g]	t	Variante	d _{Stick} ^[d] [mm]
27	6.11-15	339	315.0	6	20.0	16.0	-	3	3d	A	<4 ^[g]
28	6.11-15	353	203.3	8	25.0	16.0	-	3	-	A	_[j]
29	6.11-16	354	276.6	8	25.0	14.0	-	3	2d	A	>4
30	6.11-17	355	230.6	8	24.9	12.0	-	3	2d	A	_[h]
31	6.11-15	356	237.7	8	19.9	16.0	-	3	-	A	_[h]
32	6.11-16	372	337.0	6	30.0	14.0	-	3	-	A	_[h]
33	6.11-16	373	347.0	6	25.0	14.0	-	3	1d	A	<4 ^[i]
34	6.11-16	384	250.0	6	25.0	14.0	-	3	-	A	_[h]
35	6.11-16	385	250.0	6	25.0	14.0	-	3	1d	A	<4 ^[i]
36	6.11-16	386	250.0	6	25.0	14.0	-	3	-	A	_[j]
37	6.11-15	401	378.4	6	33.0	16.0	-	3	1d	A	>4
38	6.11-17	402	337.6	5	30.0	12.0	-	3	1d	A	<4 ^[g]
39	6.11-17	403	285.8	5	25.0	12.0	-	3	1d	A	<4 ^[g]
40	6.11-18	483A	151.0	4	24.9	10.0	50	3	1d	B	3.2 ^[k]
41	6.11-18	483B	146.8	4	25.0	10.0	50	3	1d	B	3.2 ^[k]
42	6.11-18	490A	156.6	4	25.0	10.0	50	3	1d	A	3.1 ^[k]
43	6.11-18	490B	155.4	4	24.8	10.0	50	3	1d	A	3.2 ^[k]
44	6.11-19	484A	152.8	4	25.0	12.0	50	3	1d	B	3.1 ^[k]
45	6.11-19	484B	152.8	4	25.1	12.0	50	3	1d	B	3.1 ^[k]
46	6.11-19	491A	188.4	4	24.8	12.0	50	3	1d	A	3.1 ^[k]
47	6.11-19	491B	191.0	4	24.9	12.0	50	3	1d	A	3.1 ^[k]
48	6.11-20	485A	172.6	4	24.8	14.0	50	3	1d	B	3.0 ^[k]
49	6.11-20	485B	153.0	4	25.0	14.0	50	3	1d	B	3.0 ^[k]
50	6.11-20	492A	178.9	4	24.9	14.0	50	3	1d	A	3.0 ^[k]
51	6.11-20	492B	168.5	4	25.1	14.0	50	3	1d	A	_[j]
52	6.11-21	486A	147.4	4	25.0	16.0	50	3	1d	B	3.1 ^[k]
53	6.11-21	486B	161.0	4	25.0	16.0	50	3	1d	B	3.1 ^[k]
54	6.11-21	493A	152.5	4	25.0	16.0	50	3	1d	A	3.1 ^[k]
55	6.11-21	493B	170.9	4	24.8	16.0	50	3	1d	A	_[j]
56	6.11-22	487A	150.9	4	25.0	18.0	50	3	1d	B	3.1 ^[k]
57	6.11-22	487B	140.5	4	25.0	18.0	50	3	1d	B	3.1 ^[k]
58	6.11-22	494A	160.0	4	25.0	18.0	50	3	1d	A	3.1 ^[k]
59	6.11-22	494B	162.7	4	25.1	18.0	50	3	1d	A	3.0 ^[k]
60	6.11-23	488A	155.1	4	25.0	20.0	50	3	1d	B	3.2 ^[k]
61	6.11-23	488B	148.1	4	25.0	20.0	50	3	1d	B	3.2 ^[k]
62	6.11-23	495A	168.6	4	24.9	20.0	50	3	1d	A	3.1 ^[k]
63	6.11-23	495B	144.7	4	24.8	20.0	50	3	1d	A	3.1 ^[k]

#	poly- Tabelle	KW-	m _{PPA} [mg]	Ø _{Rohr} [mm]	%W/W	%Styrol ^[a]	%Matrix ^[b] [%v/v]	%AIBN ^[c] [mg/g]	t	Variante	d _{Stick} ^[d] [mm]
64	6.11-20	507	157.5	4	25.1	14.0	25	3	-	B	„[j]“
65	6.11-20	508	174.5	4	25.1	14.0	75	3	-	B	„[j]“
66	6.11-21	509	199.2	4	24.9	16.0	25	3	1d	B	2.7 ^[k]
67	6.11-21	510	177.9	4	25.1	16.0	75	3	1d	B	3.5 ^[k]
68	6.11-21	520A	152.4	4	22.5	16.0	25	3	1d	B	2.7 ^[k]
69	6.11-21	520B	148.1	4	17.5	16.0	25	3	1d	B	2.4 ^[k]
70	6.11-21	520C	151.9	4	15.0	16.0	25	3	1d	B	2.3 ^[k]
71	6.11-21	521A	162.3	4	22.5	16.0	50	3	1d	B	2.9 ^[k]
72	6.11-21	521B	158.8	4	17.5	16.0	50	3	1d	B	2.9 ^[k]
73	6.11-21	521C	140.2	4	15.0	16.0	50	3	1d	B	2.9 ^[k]
74	6.11-21	522A	160.5	4	22.5	16.0	75	3	1d	B	3.5 ^[k]
75	6.11-21	522B	155.1	4	17.5	16.0	75	3	1d	B	3.4 ^[k]
76	6.11-21	522C	138.9	4	15.0	16.0	75	3	1d	B	3.4 ^[k]
77	6.11-21	526A	133.4	4	24.8	16.0	50	0	1d	B	<4 ^[l]
78	6.11-21	526B	146.3	4	25.1	16.0	50	3	1d	B	3.1 ^[k]
79	6.11-21	526C	146.8	4	25.0	16.0	50	6	1d	B	3.1 ^[k]
80	6.11-21	527A	175.3	4.8	25.1	16.0	50	0	1d	B	<4 ^[l]
81	6.11-21	527B	144.3	4.8	25.1	16.0	50	3	1d	B	3.9 ^[k]
82	6.11-21	527C	128.4	4.8	25.2	16.0	50	6	1d	B	4.0 ^[k]
83	6.11-21	528A	186.5	5.9	24.9	16.0	50	0	1d	B	<4 ^[l]
84	6.11-21	528B	150.9	5.9	25.0	16.0	50	3	1d	B	4.8 ^[k]
85	6.11-21	528C	166.8	5.9	25.0	16.0	50	6	1d	B	4.8 ^[k]
86	6.11-18	529	198.5	4	25.0	10.0	75	3	1d	B	3.4 ^[k]
87	6.11-19	530	206.9	4	25.0	12.0	75	3	1d	B	3.4 ^[k]
88	6.11-20	531	191.8	4	25.0	14.0	75	3	-	B	„[j]“
89	6.11-22	532	213.9	4	25.0	18.0	75	3	1d	B	3.6 ^[k]
90	6.11-23	533	196.4	4	25.0	20.0	75	3	1d	B	3.6 ^[k]
91	6.11-21	534	225.5	4.8	25.0	16.0	25	3	1d	B	3.2 ^[k]
92	6.11-18	535	202.0	4.8	25.0	10.0	25	3	1d	B	3.0 ^[k]
93	6.11-19	536	167.8	4.8	25.1	12.0	25	3	1d	B	3.0 ^[k]
94	6.11-23	537	198.0	4.8	24.9	18.0	25	3	1d	B	3.2 ^[k]
95	6.11-21	538	138.3	4.4	25.0	16.0	50	3	1d	B	3.5 ^[k]
96	6.11-21	539	141.4	4.8	15.0	16.0	25	3	1d	B	2.6 ^[k]
97	6.11-21	540	164.7	4.8	17.5	16.0	25	3	1d	B	2.7 ^[k]
98	6.11-21	541	175.4	4.8	22.5	16.0	25	3	1d	B	2.9 ^[k]
99	6.11-19	543	177.7	4.8	15.1	12.0	25	3	1d	B	2.7 ^[k]
101	6.11-19	544	175.6	4.8	17.5	12.0	25	3	1d	B	2.8 ^[k]

#	poly-Tabelle	KW-	m _{PPA} [mg]	Ø _{Rohr} [mm]	%w/w	%Styrol ^[a]	%Matrix ^[b] [%v/v]	%AIBN ^[c] [mg/g]	t	Variante	d _{Stick} ^[d] [mm]
102	6.11-19	545	164.2	4.8	22.5	12.0	25	3	1d	B	2.8 ^[k]
103	6.11-19	546	170.0	4.4	25.0	12.0	50	3	1d	B	3.5 ^[k]
104	6.11-19	547	177.7	4.8	15.1	12.0	25	3	1d	B	2.7 ^[k]
105	6.11-19	548	175.6	4.8	17.5	12.0	25	3	1d	B	3.0 ^[k]
106	6.11-19	549	164.2	4.8	22.5	12.0	25	3	1d	B	3.1 ^[k]

[a] Prozentualer Anteil des styrolfunktionalisierten Monomers im Polymer bezogen auf die Einwaage [b] Anteil an Styrol im Lösungsmittelgemisch THF/Styrol %v/v [c] mg AIBN je g Lösungsmittel [d] Durchmesser des trockenen zylindrischen Polymergels [e] reißt beim Quellen in NMR-Röhrchen [f] nicht erfolgreich; Polymerlösung nicht in dem Maße vernetzt, dass ein stabiles Gel entsteht [g] Gel für mehrere Wochen bis zum Erreichen eines homogenen ²H-Splittings stabil, reißt aber nach einiger Zeit [h] Röhrchen platzt beim Abschmelzen im Vakuum [i] nicht zylindrisch; Vernetzung erfolgreich, aber resultierendes Gel nicht in NMR-Röhrchen einbringbar [j] Polymer unlöslich bzw. vernetzt während des Homogenisierens [k] gequollenes Gel über Monate hinweg stabil in THF-d₈ und CDCl₃. [l] nicht zylindrisch, aber in NMR-Röhrchen einbringbar

6.6 NMR-Messungen

6.6.1 NMR-Untersuchungen flüssigkristalliner Phasen

90-120 mg des entsprechenden Polymers (LLC) bzw. der entsprechenden Polymere (mLLC) werden portionsweise durch Rollen in einem Blatt Wägepapier verdichtet und in ein 508-UP-7 NMR-Röhrchen der Firma Norell® überführt. Zum Polymer wird eine abgeschmolzene Glaskapillare gegeben, die ein deuteriertes Lösungsmittel (z.B. DMSO- d_6 , CD_3CN etc.) als Standard enthält. 20-30 mg des zu untersuchenden Analyts werden in wenig frisch destilliertem $CDCl_3$ (ca. 150 mg) gelöst und mit einer Spritze ins NMR-Röhrchen überführt. Die Probe wird mit $CDCl_3$ aufgefüllt, sodass die gewünschte Konzentration (%w/w) erreicht wird (i.d.R. 14-20% bzgl. PPA). Analytfreie Proben werden lediglich mit $CDCl_3$ angesetzt. Das NMR-Röhrchen wird mit einem Gummistopfen fest verschlossen und mit Parafilm® abgedichtet. Die Homogenisierung erfolgt durch Zentrifugation, wobei auf ein langsames Anfahren der Zentrifuge zu achten ist, um ein Durchschlagen des Röhrchens durch die Kapillare zu verhindern. Die homogene Probe wird ins Magnetfeld überführt und deren Homogenität durch 2H -Imaging-Experimente überprüft.^[58]



Im Rahmen einer Kooperation des Arbeitskreises mit der Firma Carbolution Chemicals® entstand ein Video, welches die Präparation einer LLC-Phase dokumentiert. Dieses ist frei verfügbar und unter folgender URL einzusehen:

<https://www.youtube.com/watch?v=C8cNWgJViGw>

Die Zusammensetzungen der für diese Arbeit relevanten Proben sind in **Tabelle 6.16** aufgeführt.

Tabelle 6.16 Zusammensetzung der flüssigkristallinen NMR-Proben.

#	poly-	CPPA [%w/w]	mPPA [mg]	mCDCl ₃ [mg]	xPPA ^[a]	Analyt	m _{Analyt} [mg]	$\Delta\nu_Q^{[b]}$ [Hz]	EXPNO ^[c]	Dateipfad ^[d]
1	12a 11b	17.1	101.1 8.8	534.2	0.91 0.09	(+)-IPC	24.4	52	104	
2	12a	16.9	109.7	538.1	1	(-)- α -Pinen	21.1	95	4	
3	12a 11b	17.1	101.1 9.8	539.3	0.91 0.09	(-)- α -Pinen	20.0	64	24	
4	12a 11b	17.0	98.4 21.1	582.6	0.81 0.19	(-)- α -Pinen	20.4	50	9	
5	12a 11b	17.0	81.6 31.6	551.2	0.71 0.29	(-)- α -Pinen	21.3	18	14	
6	12a 11b	17.0	71.8 40.7	549.7	0.62 0.38	(-)- α -Pinen	20.6	14	19	NMR mLLC/ ValDec AlaDec
7	12a 11b	17.0	54.4 50.2	508.9	0.50 0.50	(-)- α -Pinen	21.3	62	29	
8	12a 11b	17.0	47.8 62.5	539.6	0.41 0.59	(-)- α -Pinen	21.6	102	34	
9	12a 11b	17.1	35.4 76.0	541.8	0.30 0.70	(-)- α -Pinen	21.6	146	39	
10	12a 11b	17.0	23.3 82.0	515.8	0.21 0.79	(-)- α -Pinen	21.6	186	44	
11	12a 11b	17.0	14.3 101.5	565.2	0.12 0.88	(-)- α -Pinen	20.5	240	49	
12	11b	17.1	105.5	513.3	1	(-)- α -Pinen	21.2	248	53	NMR LLC/ PPA AlaDecyl/ KW-SF-15 NMR LLC/ PPA AlaDecyl/ KW-525
13	12a	17.0	103.4	503.3	1	(+)- α -Pinen	20.2	96	54	
14	12a 11b	17.1	101.8 10.6	545.5	0.90 0.10	(+)- α -Pinen	20.4	74	59	
15	12a 11b	17.0	87.6 19.7	525.4	0.80 0.20	(+)- α -Pinen	21.5	46	64	
16	12a 11b	17.0	80.1 32.8	550.9	0.69 0.31	(+)- α -Pinen	21.2	8	69	NMR mLLC/ ValDec AlaDec
17	12a 11b	17.0	69.1 42.1	542.5	0.60 0.40	(+)- α -Pinen	22.4	25	74	
18	12a 11b	17.0	49.7 69.1	504.2	0.46 0.54	(+)- α -Pinen	20.5	68	79	

#	poly-	C _{PPA} [%w/w]	m _{PPA} [mg]	m _{CDCl₃} [mg]	x _{PPA} ^[a]	Analyt	m _{Analyt} [mg]	Δv _Q ^[b] [Hz]	EXPNO ^[c]	Dateipfad ^[d]
19	12a 11b	17.0	43.1 61.1	510.5	0.40 0.60	(+)-α-Pinen	20.1	128	84	NMR mLLC/ ValDec AlaDec
20	12a 11b	17.0	33.3 76.0	533.4	0.29 0.71	(+)-α-Pinen	20.6	170	89	
21	12a 11b	17.1	21.5 85.5	519.6	0.19 0.81	(+)-α-Pinen	20.2	213	94	
22	12a 11b	17.0	13.3 100.2	552.9	0.11 0.89	(+)-α-Pinen	22.5	257	99	
23	11b	17.0	107.2	522.5	1	(+)-α-Pinen	20.5	244	47	NMR LLC/ PPA AlaDecyl/ KW-SF-15 NMR LLC/ PPA AlaDecyl/ KW-525
24	11a	17.0	104.1	508.1	1	(-)-α-Pinen	20.9	294	9	
25	11a	17.0	116.5	567.0	1	(+)-α-Pinen	20.7	299	4	
26	20	16.8	116.0	576.5	1	(+)-IPC	23.1	203	13	NMR LLC/ PPA AlaDecyl/ KW-525
27	20	15.9	105.0	554.7	1	(-)-IPC	20.4	53	18	
28	12a 20	16.0	12.0 106.3	619.7	0.10 0.90	(-)-IPC	20.3	38	27	
29	12a 20	16.0	90.3 22.1	589.0	0.80 0.20	(-)-IPC	21.9	54	43	NMR mLLC/ ValDec SerDec
30	12a 20	15.9	100.3 11.1	589.1	0.90 0.10	(-)-IPC	21.3	66	51	
31	12a 22	16.0	69.0 46.5	606.5	n.b.	-	-	- 874	-	NMR mLLC/ Val mSP
32	12a 22	18.0	59.7 52.9	511.8	n.b.	(+)-IPC	28.0	- 979	11	
33	12b 18	16.0	49.7 60.6	579.5	n.b.	(-)-IPC	25.6	272 ^[e] 332	112 95	NMR mLLC/ ValDec GluBn2
34	12b 18	16.0	49.2 61.8	583.1	n.b.	(+)-IPC	28.4	240 ^[e] 365	104 99	
35	12b 18	16.0	48.2 60.0	568.6	n.b.	-	-	- 414	-	
36	22 18	11.9	40.5 36.6	569.6	n.b.	(-)-IPC	23.4	371 227	229 230	NMR mLLC/ GluBn2 mSPDec
37	22 18	12.0	38.8 39.7	576.7	n.b.	(+)-IPC	22.5	342 209	236 237	
38	22 18	9.8	32.2 32.6	596.9	n.b.	-	-	230 196	-	
39	22 18	9.5	45.3 29.9	717.6	n.b.	(+)-IPC	24.6	- 178	-	

[a] Molenbruch des entsprechenden PPAs. für biphasige mLLCs nicht bestimmt (n.b.) [b] Quadrupolaufspaltung. bestimmt aus ^2H -NMR für homogene mLLCs; für biphasige mLLCs ist die Quadrupolaufspaltung für die jeweilige Teilphase angegeben. Die Anordnung der Tabelle (oben/unten) entspricht der Anordnung im Mischkristall; wenn nicht anders angegeben bei 300 K [c] Experimentnummer der HSQC- bzw. HSQC-CLIP-Experimente aus denen die RDCs bestimmt wurden; ohne Angabe wenn keine HSQC-Spektren aufgenommen wurden [d] Die zugehörigen Experimente finden sich in [...] /kw/AK-Reggelin/Analytik/NMR/...

6.6.2 NMR-Untersuchungen der quervernetzten Poly(phenylacetylene)

In ein 508-UP-7 NMR-Röhrchen der Firma Norell[®] werden ca. 0.7 ml deuteriertes Lösungsmittel (THF- d_8 bzw. CDCl_3) gegeben. Ein getrocknetes Polymergel wird ins NMR-Röhrchen eingebracht und – im Falle von CDCl_3 – solange mit einem Glasstab geeigneten Durchmessers beschwert bis es ausreichend aufgequollen ist und nicht mehr aufschwimmt (~ 15 min). Das Röhrchen wird mit einem Gummistopfen verschlossen, der Lösungsmittelpegel über die Quelldauer (mehrere Wochen) in regelmäßigen Abständen kontrolliert und wenn nötig aufgefüllt, um ein Austrocknen des Gels zu verhindern. Der Quellfortschritt wird in unregelmäßigen Intervallen über ^2H -Imaging-Experimente^[58] verfolgt. Das Erreichen des Äquilibriums ist durch eine homogene Quadrupolaufspaltung, gekennzeichnet durch parallele, senkrechte Linien im Imaging-Experiment, erkennbar. Der Prozess der Gleichgewichtseinstellung ist stark abhängig vom Geldurchmesser im trockenen Zustand und kann wenige Wochen bis mehrere Monate dauern.

Der Analyt wird entweder von Beginn an in definierter Menge (i.d.R. 20-30 mg) zugesetzt oder aber nach Einstellen des Gleichgewichts wird die dem Gel überstehende Lösung durch eine Analytlösung ausgetauscht. Für den Diffusionsprozess wird eine Woche veranschlagt.

Tabelle 6.17 Gesamtübersicht der in der Dissertation für NMR-Messungen verwendeten PPA-Styrolgele.

SAG-#	poly-# (Tabelle 6.11/6.12)	KW- _[a]	m _{PPA} [mg]	Ø _{Rohr} [mm] ^[b]	%w/w ^[c]	% _{Styrol} [d]	% _{Matrix} [e]	% _{AlBN} [mg/g] ^[f]	t [d] ^[g]	Variante ^[h]	Ø _{Gel} [mm] ^[i]	EXPNO ^[j]	NMR-Journal ^[k]	Solvent ^[l]	Analyt ^[m]	m _{Analyt} [mg]	Δν _Q [Hz] ^[n]	RDC [Hz] ^[o]	R ₂ [p]
1	6	3	240	5	25.0	4	-	3	3	A	<4	62	S13.030315.1	C	+I		35	1.75	0.648
2	14	19	287	4	29.8	4	-	3	3	A	<4	4	S19.080715.1	C	+I		50	2.4	0.934
3	2	21	301	4	30.0	11.8	-	3	3	A	<4	6	S26.280815.1	C	+I		82	6.7	0.969
4	16	24	336	4	30.0	14.0	-	3	3	A	<4	8	S31.121115.2	C	+I		12	6.7	0.969
5	17	25	337	5	25.0	12.0	-	3	3	A	<4	19	S40.150216.2	C	+I		45	4.25	0.893
6	16	26	338	5	25.0	14.0	-	3	3	A	<4	9	S31.121115.4	C	+I	21.0	49	2.8	0.886
7	15	27	339	6	20.0	16.0	-	3	3	A	<4	10	S31.121115.5	C	+I		67	4.25	0.951
8	15	27	336	4	30.0	14.0	-	3	3	A	<4	28	S39.010216.1	T	+I	23.0	7	2.4	0.989
9	17	39	336	4	30.0	14.0	-	3	3	A	<4	6	S49.250816.3	C	+I	20.0	37	2.25	0.891
10	18	41	483B	4	25.0	10.0	50	3	1	B	3.2	24	S81.230617.1	T	-I	30.0	14	10.25	0.992
11	18	43	490B	4	24.8	10.0	50	3	1	A	3.2	12	S81.230617.7	T	+I	23.2	8	6.75	0.996
12	19	47	491B	4	24.9	12.0	50	3	1	A	3.1	8	S81.230617.8	T	-I	25.0	9	9.7	0.995
13	19	44	484A	4	25.0	12.0	50	3	1	B	3.1	17	S81.230617.2	T	+I	20.8	15	7.1	0.995
14	21	55	493B	4	24.8	16.0	50	3	1	A	^[g]	13	S81.230717.10	T	-I	24.2	18	8.5	0.990
15	21	53	486B	4	25.0	16.0	50	3	1	B	3.1	12	S81.230617.4	T	+I	29.9	17	6.4	0.988
16	22	59	494B	4	25.1	18.0	50	3	1	A	3.0	15	S82.230617.1	T	-I	21.8	16	6.75	0.993
17	22	57	487B	4	25.0	18.0	50	3	1	B	3.1	12	S81.230617.5	T	+I	28.2	20	6.55	0.997
18	18	41	483B	4	25.0	10.0	50	3	1	B	3.2	29	S79.090617.1	C	-I	30.8	36	6.35	0.977
19	18	42	490A	4	25.0	10.0	50	3	1	A	3.1	17	S79.090617.7	C	+I	23.2	29	6.30	0.974
20	19	44	484A	4	25.0	12.0	50	3	1	B	3.1	24	S79.090617.2	C	-I	30.3	47	5.3	0.984

SAG-#	poly-# (Tabelle 6.11/6.12)	Tabelle 6.15-	KW- _[a]	m _{ppa} [mg]	Ø _{Rohr} [mm] ^[b]	%w/w ^[c]	%Styrol ^[d]	%Matrix ^[e]	%AlBN [mg/g] ^[f]	t [d] ^[g]	Variante ^[h]	Ø _{Gel} [mm] ^[i]	EXPNO ^[j]	NMR-Journal ^[k]	Solvent ^[l]	Analyt ^[m]	m _{Analyt} [mg]	Δν _Q [Hz] ^[n]	RDC [Hz] ^[o]	R ₂ [p]
21	19	46	491A	188.4	4	24.8	12.0	50	3	1	A	3.1	20	S79.090617.8	C	+I	27.2	44	5.95	0.972
22	21	52	486A	147.4	4	25.0	16.0	50	3	1	B	3.1	18	S81.230617.4	C	-I	30.9	67	5.10	0.965
23	21	54	493A	152.5	4	25.0	16.0	50	3	1	A	3.1	19	S79.090617.10	C	+I	20.6	53	6.40	0.994
24	22	57	487B	140.5	4	25.0	18.0	50	3	1	B	3.1	17	S79.090617.5	C	-I	27.9	55	5.15	0.984
25	22	58	494A	160.0	4	25.0	18.0	50	3	1	A	3.0	21	S79.090617.11	C	+I	32.9	61	5.60	0.985
26	21	67	510	177.9	4	25.1	16.0	75	3	1	B	3.5	34	S85.170717.3	T	-I	28.4	32	12.25	0.925
27	21	67	510	177.9	4	25.1	16.0	75	3	1	B	3.5	42	S94.040917.1	T	+I	22.8	32	9.25	0.952
28	21	74	522A	160.5	4	22.5	16.0	75	3	1	B	3.5	16	S99.190917.2	T	-I	30.0	34	9.95	0.987
29	21	74	522A	160.5	4	22.5	16.0	75	3	1	B	3.5	4	S99.180917.1	T	+I	19.1	37	7.65	0.989
30	21	75	522B	155.1	4	17.5	16.0	75	3	1	B	3.4	20	S99.190917.3	T	-I	28.9	31	7.30	0.994
31	21	75	522B	155.1	4	17.5	16.0	75	3	1	B	3.4	8	S99.180917.2	T	+I	19.1	25	5.10	0.996
32	21	76	522C	138.9	4	15.0	16.0	75	3	1	B	3.4	24	S100.190917.1	T	-I	22.8	29	6.55	0.992
33	21	76	522C	138.9	4	15.0	16.0	75	3	1	B	3.4	12	S99.190917.1	T	+I	23.1	26	5.15	0.987
34	21	78	526B	146.3	4	25.1	16.0	50	3	1	B	3.1	6	S100.200917.3	T	-I	26.2	19	10.65	0.993
35	21	78	526B	146.3	4	25.1	16.0	50	3	1	B	3.1	14	S101.270917.1	T	+I	25.3	14	6.50	0.998
36	21	79	526C	146.8	4	25.0	16.0	50	6	1	B	3.1	10	S100.200917.4	T	-I	28.7	13	10.20	0.991
37	21	79	526C	146.8	4	25.0	16.0	50	6	1	B	3.1	20	S102.270917.2	T	+I	21.2	17	6.80	0.995
38	19	87	530	206.9	4	25.0	12.0	75	3	1	B	3.4	4	S110.041117.1	T	-I	31.2	25	11.10	0.992
39	19	87	530	206.9	4	25.0	12.0	75	3	1	B	3.4	8	S110.061117.1	T	+I	31.9	28	9.40	0.988
40	21	91	534	225.5	4.8	25.0	16.0	25	3	1	B	3.4	7	S100.200917.1	T	-I	22.4	21	25.30	0.994

SAG-#
poly-# (Tabelle
6.11/6.12)
Tabelle 6. 15-

KW-[a]	mPPA [mg]	Ø _{Rohr} [mm] ^[b]	%W/W ^[c]	%Styrol ^[d]	%Matrix ^[e]	%AIBN [mg/g] ^[f]	t [d] ^[g]	Variante ^[h]	Ø _{Gel} [mm] ^[i]	EXPNO ^[j]	NMR-Journal ^[k]	Solvent ^[l]	Analyt ^[m]	m _{Analyt} [mg]	Δv _Q [Hz] ^[n]	RDC [Hz] ^[o]	R ² [p]
41 21 91 534	225.5	4.8	25.0	16.0	25	3	1	B	3.4	14	S108.261017.1	T	+I	23.7	25	22.65	0.994
42 21 95 538	138.3	4.4	25.0	16.0	50	3	1	B	3.5	8	S108.271017.2	T	-I	27.5	32	21.15	0.998
43 21 95 538	138.3	4.4	25.0	16.0	50	3	1	B	3.5	4	S108.271017.1	T	+I	20.6	37	18.25	0.997
44 21 96 539	141.4	4.8	15.0	16.0	25	3	1	B	2.6	4	S108.301017.2	T	-I	28.9	< lb	1.90	0.952
45 21 96 539	141.4	4.8	15.0	16.0	25	3	1	B	2.6	8	S108.301017.1	T	+I	29.3	< lb	5.55	0.982
46 19 103 546	170.0	4.4	25.0	12.0	50	3	1	B	3.5	4	S109.021117.1	T	-I	25.2	28	28.80	0.996
47 19 103 546	170.0	4.4	25.0	12.0	50	3	1	B	3.5	8	S109.021117.2	T	+I	24.5	29	19.10	0.997
48 21 91 534	225.5	4.8	25.0	16.0	25	3	1	B	3.4	24	S100.200917.1B	T	-P	24.2	20	4.85	0.999
49 21 91 534	225.5	4.8	25.0	16.0	25	3	1	B	3.4	27	S108.261017.1B	T	+P	27.2	21	5.1	0.999
50 19 103 546	170.0	4.4	25.0	12.0	50	3	1	B	3.5	14	S109.021117.1B	T	-C	24.0	28	6.1	0.989
51 19 103 546	170.0	4.4	25.0	12.0	50	3	1	B	3.5	17	S109.021117.2B	T	+C	24.9	27	6.4	1.000

[a] Elektronische Laborjournal-Nummer (ENSO) [b] Durchmesser des verwendeten Glasröhrchens, Fehler ±0.1 mm [c] Polymerkonzentration [d] Anteil vernetzbaren Monomers im Feed des Copolymeransatzes [e] Anteil an Styrol im Lösungsmittelgemisch THF/Styrol %v/v [f] mg AIBN je g Lösungsmittel [g] Dauer der Quervernetzung bei 60°C [h] A: im Vakuum abgeschmolzen, B: mit Gummistopfen verschlossen an Luft; vgl. Abschnitt 6.5.2 [i] Durchmesser des erhaltenen Gels, angenommener Fehler ±0.1 mm [j] Nummer des HSQC -CLIP bzw. HSQC -CLIP-Slice-Experiments [k] Fortlaufende Nummerierung im NMR -Journal; Bsp. S110.041117.1: Se ite 110, Datum 04.11.2017, Probe Nr. 1 [l] C: CDCl₃ T: THF-d₈ [m] +I: (+) -IPC -I: (-)-IPC [n] Quadrupolaufspaltung des deuterierten Lösungsmittels, bei THF -d₈ das tieffeldverschobene Signal [o] Betrag der größten gemessenen Kopplung [p] quadrierte Regressionsparameter des linearen Fits experimenteller und zurückgerechneter Kopplungen

7 Anhang

7.1 Analytik sonstiger Polymere

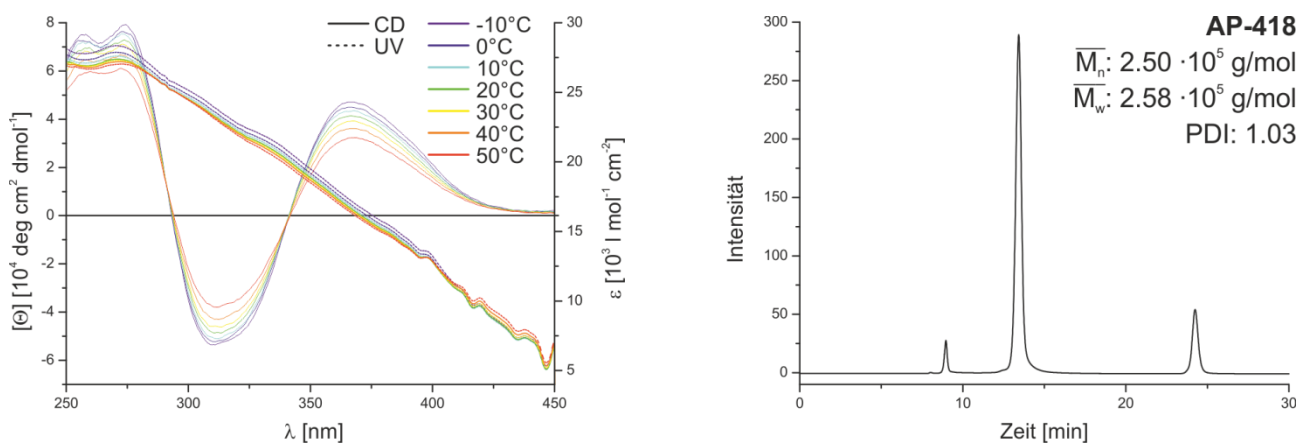


Abbildung 7.1 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum AP-418 (CHCl_3) *poly-12a*. Rechts: GP-Chromatogramm AP-418 *poly-12a* (THF).

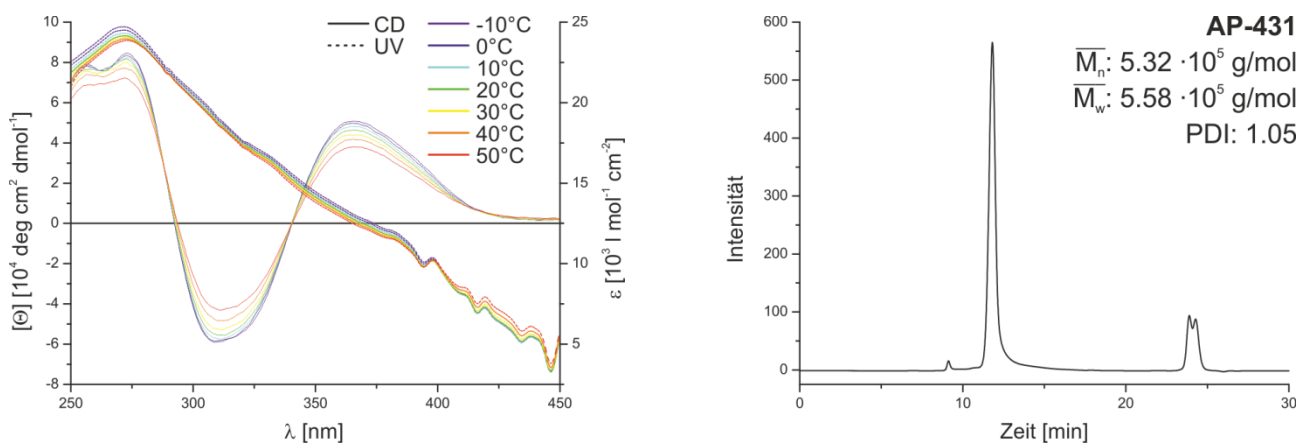


Abbildung 7.2 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum AP-431 (CHCl_3) *poly-12b*. Rechts: GP-Chromatogramm AP-431 *poly-12b* (THF).

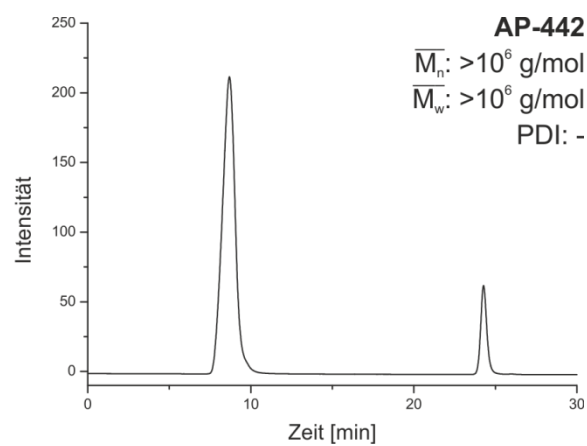
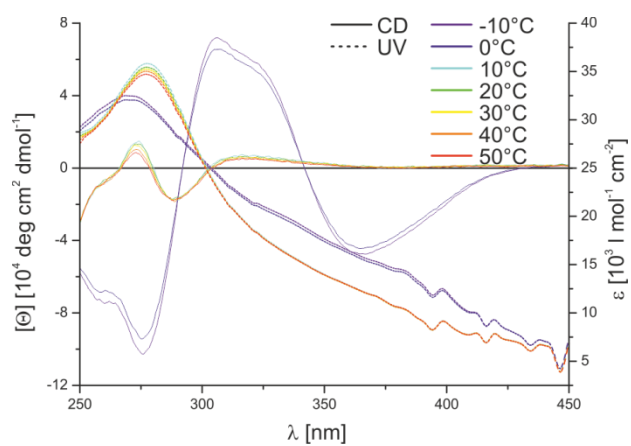


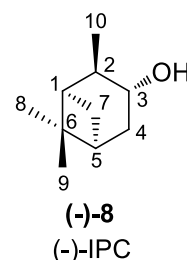
Abbildung 7.3 Links: CD- und UV/Vis-Spektrum AP-442 (CHCl_3) *poly-18*. Rechts: GP-Chromatogramm AP-442 *poly-18* (THF).

7.2 NMR-Messungen der Analyten und ermittelte RDCs

7.2.1 IPC 8

Tabelle 7.1 Nummerierung, Zuordnung der chemischen d, sowie isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen von IPC 8.

		$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C1	H1	47,83	1,79	139,5
C2	H2	47,69	1,93	125,8
C3	H3	71,59	4,06	139,6
C4	H4s	39	2,5	126
	H4a		1,71	126
C5	H5	41,77	1,93	143,7
C6		38,16	-	-
C7	H7s	34,37	2,37	135,4
	H7a		1,04	136
C8	H8	27,68	1,21	123
C9	H9	23,7	0,91	124,6
C10	H10	20,74	1,13	124,4



Die CH-Kopplungen der Methylgruppen wurden nach GRIESINGER^[181] in CC-Kopplungen umgerechnet.

[a] s = *syn* zur Dimethylmethylenbrücke, a = *anti*

Tabelle 7.2 Kopplungen für (-)-IPC in Val/Ser-mLLC-27 (300 K, CDCl₃)

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}$ [Hz]
C1	H1	139.5	146.5	3.5	
C2	H2	125.8	139	6.6	
C3	H3	139.6	184.3	22.35	
C4	H4s	126	173.6	23.8	
	H4a	126	103.5	-11.25	
C5	H5	143.7	144.5	0.4	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	135.1	-0.15	
	H7a	136	91.5	-22.25	
C8	H8	123	139.5	8.25	-2.25
C9	H9	124.6	110	-7.3	1.99
C10	H10	124.4	120.6	-1.9	0.52

Tabelle 7.3 Kopplungen für (-)-IPC in Val/Ser-mLLC-28 (300 K, CDCl₃)

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}$ [Hz]
C1	H1	139.5	140.7	0.6	
C2	H2	125.8	139.3	6.75	
C3	H3	139.6	172.9	16.65	
C4	H4s	126	163.8	18.9	
	H4a	126	109.5	-8.25	
C5	H5	143.7	141.6	-1.05	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	164	14.3	
	H7a	136	109.9	-13.05	
C8	H8	123	135.5	6.25	-1.71
C9	H9	124.6	113	-5.8	1.58
C10	H10	124.4	122.5	-0.95	0.26

Tabelle 7.4 Kopplungen für (-)-IPC in Val/Ser-mLLC-29 (300 K, CDCl₃)

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}$ [Hz]
C1	H1	139.5	88.4	-25.55	
C2	H2	125.8	144.1	9.15	
C3	H3	139.6	190.2	25.3	
C4	H4s	126	167.3	20.65	
	H4a	126	107.4	-9.3	
C5	H5	143.7	117.5	-13.1	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	179.7	22.15	
	H7a	136	105.9	-15.05	
C8	H8	123	129.1	3.05	-0.83
C9	H9	124.6	101.5	-11.55	3.15
C10	H10	124.4	124.9	0.25	-0.07

Tabelle 7.5 Kopplungen für (-)-IPC in Val/Ser-mLLC-30 (300 K, CDCl₃)

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}$ [Hz]
C1	H1	139.5	88.2	-25.65	
C2	H2	125.8	157.8	16	
C3	H3	139.6	214.2	37.3	
C4	H4s	126	153.9	13.95	
	H4a	126	120.5	-2.75	
C5	H5	143.7	116.5	-13.6	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	172.8	18.7	
	H7a	136	124.4	-5.8	
C8	H8	123	127.9	2.45	-0.67
C9	H9	124.6	100.4	-12.1	3.30
C10	H10	124.4	124.3	-0.05	0.01

Tabelle 7.6 Kopplungen für (-)-IPC in ValDec/
GluBn₂-mLLC-**36**, obere Phase (250 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	139.7	0.1	
C2	H2	125.8	156.5	15.35	
C3	H3	139.6	124.3	-7.65	
C4	H4s	126	137.7	5.85	
	H4a	126	132.3	3.15	
C5	H5	143.7	145.9	1.1	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	113.7	-10.85	
	H7a	136	172.2	18.1	
C8	H8	123	124.6	0.8	-0.22
C9	H9	124.6	123.7	-0.45	0.12
C10	H10	124.4	128.9	2.25	-0.61

Tabelle 7.8 Kopplungen für (+)-IPC in ValDec/
GluBn₂-mLLC-**37**, obere Phase (250 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	134.9	-2.3	
C2	H2	125.8	125.8	0	
C3	H3	139.6	115.9	-11.85	
C4	H4s	126	98.7	-13.65	
	H4a	126	160.7	17.35	
C5	H5	143.7	127.8	-7.95	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	121.7	-6.85	
	H7a	136	173.1	18.55	
C8	H8	123	120.6	-1.2	0.33
C9	H9	124.6	129.5	2.45	-0.67
C10	H10	124.4	125.5	0.55	-0.15

Tabelle 7.10 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-**10**,
(300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	144.6	2.55	
C2	H2	125.8	130.7	2.45	
C3	H3	139.6	122.9	-8.35	
C4	H4s	126	119.8	-3.1	
	H4a	126	134.6	4.3	
C5	H5	143.7	146.7	1.5	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	114.9	-10.25	
	H7a	136	152.4	8.2	
C8	H8	123	124.5	0.75	-0.20
C9	H9	124.6	126.7	1.05	-0.29
C10	H10	124.4	125	0.3	-0.08

Tabelle 7.7 Kopplungen für (-)-IPC in ValDec/
GluBn₂-mLLC-**36**, untere Phase (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	173.8	17.15	
C2	H2	125.8	93	-16.4	
C3	H3	139.6	110.1	-14.75	
C4	H4s	126	114.6	-5.7	
	H4a	126	113.1	-6.45	
C5	H5	143.7	131.9	-5.9	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	154.8	9.7	
	H7a	136	125.9	-5.05	
C8	H8	123	116.8	-3.1	0.85
C9	H9	124.6	130.9	3.15	-0.86
C10	H10	124.4	127.6	1.6	-0.44

Tabelle 7.9 Kopplungen für (+)-IPC in ValDec/
GluBn₂-mLLC-**37**, untere Phase (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	-	-	
C2	H2	125.8	116.4	-4.7	
C3	H3	139.6	97.4	-21.1	
C4	H4s	126	78	-24	
	H4a	126	162.2	18.1	
C5	H5	143.7	145	0.65	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	-	-	
	H7a	136	-	-	
C8	H8	123	112.2	-5.4	1.47
C9	H9	124.6	-	-	-
C10	H10	124.4	124.2	-0.1	0.03

Tabelle 7.11 Kopplungen für (+)-IPC in
SAG-**11**, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	132.7	-3.4	
C2	H2	125.8	129.9	2.05	
C3	H3	139.6	133.7	-2.95	
C4	H4s	126	114.8	-5.6	
	H4a	126	135.9	4.95	
C5	H5	143.7	146.2	1.25	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	126.2	-4.6	
	H7a	136	149.5	6.75	
C8	H8	123	123.7	0.35	-0.10
C9	H9	124.6	125.9	0.65	-0.18
C10	H10	124.4	122.9	-0.75	0.20

Tabelle 7.12 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-12, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	145	2.75	
C2	H2	125.8	130.4	2.3	
C3	H3	139.6	122.9	-8.35	
C4	H4s	126	119.9	-3.05	
	H4a	126	134.5	4.25	
C5	H5	143.7	146.7	1.5	
C6	-	-	-	-	
C7	H7s	135.4	116	-9.7	
	H7a	136	151.2	7.6	
C8	H8	123	124.6	0.8	-0.22
C9	H9	124.6	128.1	1.75	-0.48
C10	H10	124.4	125.2	0.4	-0.11

Tabelle 7.14 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-14, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	141	0.75	
C2	H2	125.8	131.6	2.9	
C3	H3	139.6	130.9	-4.35	
C4	H4s	126	122.6	-1.7	
	H4a	126	133.9	3.95	
C5	H5	143.7	145.5	0.9	
C6	-	-	-	-	
C7	H7s	135.4	118.4	-8.5	
	H7a	136	147.6	5.8	
C8	H8	123	125.5	1.25	-0.34
C9	H9	124.6	124.5	-0.05	0.01
C10	H10	124.4	123.7	-0.35	0.10

Tabelle 7.16 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-16, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	140.9	0.7	
C2	H2	125.8	130.7	2.45	
C3	H3	139.6	130.9	-4.35	
C4	H4s	126	123	-1.5	
	H4a	126	132.6	3.3	
C5	H5	143.7	143.5	-0.1	
C6	-	-	-	-	
C7	H7s	135.4	121.9	-6.75	
	H7a	136	146.1	5.05	
C8	H8	123	124.9	0.95	-0.26
C9	H9	124.6	125.8	0.6	-0.16
C10	H10	124.4	124.3	-0.05	0.01

Tabelle 7.13 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-13, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	132.4	-3.55	
C2	H2	125.8	130.3	2.25	
C3	H3	139.6	134.2	-2.7	
C4	H4s	126	114.3	-5.85	
	H4a	126	136.6	5.3	
C5	H5	143.7	146.6	1.45	
C6	-	-	-	-	
C7	H7s	135.4	126	-4.7	
	H7a	136	150.2	7.1	
C8	H8	123	123.9	0.45	-0.12
C9	H9	124.6	124.7	0.05	-0.01
C10	H10	124.4	123	-0.7	0.19

Tabelle 7.15 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-15, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	133.9	-2.8	
C2	H2	125.8	131.3	2.75	
C3	H3	139.6	137.1	-1.25	
C4	H4s	126	119.1	-3.45	
	H4a	126	134.8	4.4	
C5	H5	143.7	144.5	0.4	
C6	-	-	-	-	
C7	H7s	135.4	125.9	-4.75	
	H7a	136	148.8	6.4	
C8	H8	123	124.7	0.85	-0.23
C9	H9	124.6	124	-0.3	0.08
C10	H10	124.4	123	-0.7	0.19

Tabelle 7.17 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-17, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	131.9	-3.8	
C2	H2	125.8	132.7	3.45	
C3	H3	139.6	137.1	-1.25	
C4	H4s	126	119	-3.5	
	H4a	126	136.4	5.2	
C5	H5	143.7	144.7	0.5	
C6	-	-	-	-	
C7	H7s	135.4	125.2	-5.1	
	H7a	136	149.1	6.55	
C8	H8	123	124.9	0.95	-0.26
C9	H9	124.6	124.2	-0.2	0.05
C10	H10	124.4	122.8	-0.8	0.22

Tabelle 7.18 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-18, (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	148.6	4.55	
C2	H2	125.8	120	-2.9	
C3	H3	139.6	126.9	-6.35	
C4	H4s	126	118.4	-3.8	
	H4a	126	127.1	0.55	
C5	H5	143.7	148.3	2.3	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	128.2	-3.6	
	H7a	136	140.8	2.4	
C8	H8	123	123.8	0.4	-0.11
C9	H9	124.6	128.4	1.9	-0.52
C10	H10	124.4	124.5	0.05	-0.01

Tabelle 7.20 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-20, (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	145.4	2.95	
C2	H2	125.8	120.1	-2.85	
C3	H3	139.6	129	-5.3	
C4	H4s	126	117.8	-4.1	
	H4a	126	127.8	0.9	
C5	H5	143.7	148.5	2.4	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	130.8	-2.3	
	H7a	136	140.2	2.1	
C8	H8	123	123.7	0.35	-0.10
C9	H9	124.6	127.8	1.6	-0.44
C10	H10	124.4	124	-0.2	0.05

Tabelle 7.22 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-22, (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	142.3	1.4	
C2	H2	125.8	118.7	-3.55	
C3	H3	139.6	129.4	-5.1	
C4	H4s	126	116.5	-4.75	
	H4a	126	129.3	1.65	
C5	H5	143.7	148.5	2.4	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	131.5	-1.95	
	H7a	136	142.7	3.35	
C8	H8	123	123.7	0.35	-0.10
C9	H9	124.6	126.8	1.1	-0.30
C10	H10	124.4	123	-0.7	0.19

Tabelle 7.19 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-19, (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	137.4	-1.05	
C2	H2	125.8	123.2	-1.3	
C3	H3	139.6	134	-2.8	
C4	H4s	126	113.4	-6.3	
	H4a	126	131.1	2.55	
C5	H5	143.7	149.7	3	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	132.7	-1.35	
	H7a	136	143.9	3.95	
C8	H8	123	123	0	0.00
C9	H9	124.6	126.5	0.95	-0.26
C10	H10	124.4	123.2	-0.6	0.16

Tabelle 7.21 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-21, (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	137.7	-0.9	
C2	H2	125.8	123.2	-1.3	
C3	H3	139.6	134.4	-2.6	
C4	H4s	126	114.1	-5.95	
	H4a	126	130.6	2.3	
C5	H5	143.7	150.3	3.3	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	132.9	-1.25	
	H7a	136	143	3.5	
C8	H8	123	123.1	0.05	-0.01
C9	H9	124.6	126.3	0.85	-0.23
C10	H10	124.4	123	-0.7	0.19

Tabelle 7.23 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-23, (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	135.4	-2.05	
C2	H2	125.8	122.5	-1.65	
C3	H3	139.6	131.1	-4.25	
C4	H4s	126	113.2	-6.4	
	H4a	126	133.5	3.75	
C5	H5	143.7	148.1	2.2	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	133.7	-0.85	
	H7a	136	145.9	4.95	
C8	H8	123	122.3	-0.35	0.10
C9	H9	124.6	127	1.2	-0.33
C10	H10	124.4	123.7	-0.35	0.10

Tabelle 7.24 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-24, (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	143.4	1.95	
C2	H2	125.8	120.3	-2.75	
C3	H3	139.6	129.3	-5.15	
C4	H4s	126	116.6	-4.7	
	H4a	126	129.1	1.55	
C5	H5	143.7	148.5	2.4	
C6	-	-	-	-	
C7	H7s	135.4	130	-2.7	
	H7a	136	141.4	2.7	
C8	H8	123	123.7	0.35	-0.10
C9	H9	124.6	127.6	1.5	-0.41
C10	H10	124.4	123.5	-0.45	0.12

Tabelle 7.26 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-26, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	138.6	-0.45	
C2	H2	125.8	133.1	3.65	
C3	H3	139.6	134.2	-2.7	
C4	H4s	126	123.6	-1.2	
	H4a	126	135	4.5	
C5	H5	143.7	145.7	1	
C6	-	-	-	-	
C7	H7s	135.4	110.9	-12.25	
	H7a	136	157	10.5	
C8	H8	123	126	1.5	-0.41
C9	H9	124.6	123.9	-0.35	0.10
C10	H10	124.4	123.6	-0.4	0.11

Tabelle 7.28 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-28, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	138	-0.75	
C2	H2	125.8	133.1	3.65	
C3	H3	139.6	130.7	-4.45	
C4	H4s	126	122.7	-1.65	
	H4a	126	135.3	4.65	
C5	H5	143.7	146.8	1.55	
C6	-	-	-	-	
C7	H7s	135.4	115.5	-9.95	
	H7a	136	150.5	7.25	
C8	H8	123	125.8	1.4	-0.38
C9	H9	124.6	124.8	0.1	-0.03
C10	H10	124.4	123.1	-0.65	0.18

Tabelle 7.25 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-25, (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	136.2	-1.65	
C2	H2	125.8	123.4	-1.2	
C3	H3	139.6	134	-2.8	
C4	H4s	126	114.8	-5.6	
	H4a	126	130.3	2.15	
C5	H5	143.7	149.3	2.8	
C6	-	-	-	-	
C7	H7s	135.4	133.6	-0.9	
	H7a	136	143.6	3.8	
C8	H8	123	122.6	-0.2	0.05
C9	H9	124.6	126.4	0.9	-0.25
C10	H10	124.4	123.2	-0.6	0.16

Tabelle 7.27 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-27, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	131.1	-4.2	
C2	H2	125.8	134.6	4.4	
C3	H3	139.6	138.7	-0.45	
C4	H4s	126	122.3	-1.85	
	H4a	126	134.3	4.15	
C5	H5	143.7	145.9	1.1	
C6	-	-	-	-	
C7	H7s	135.4	119.4	-8	
	H7a	136	154.5	9.25	
C8	H8	123	124.5	0.75	-0.20
C9	H9	124.6	124.3	-0.15	0.04
C10	H10	124.4	122.4	-1	0.27

Tabelle 7.29 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-29, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	130	-4.75	
C2	H2	125.8	134.4	4.3	
C3	H3	139.6	138.6	-0.5	
C4	H4s	126	118.8	-3.6	
	H4a	126	137.1	5.55	
C5	H5	143.7	146.1	1.2	
C6	-	-	-	-	
C7	H7s	135.4	121.4	-7	
	H7a	136	151.3	7.65	
C8	H8	123	125.4	1.2	-0.33
C9	H9	124.6	123.9	-0.35	0.10
C10	H10	124.4	122	-1.2	0.33

Tabelle 7.30 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-30, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	138.1	-0.7	
C2	H2	125.8	133.2	3.7	
C3	H3	139.6	137	-1.3	
C4	H4s	126	125.3	-0.35	
	H4a	126	133.7	3.85	
C5	H5	143.7	144.6	0.45	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	120.8	-7.3	
	H7a	136	143.2	3.6	
C8	H8	123	126.6	1.8	-0.49
C9	H9	124.6	124	-0.3	0.08
C10	H10	124.4	122.9	-0.75	0.20

Tabelle 7.32 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-32, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	137.9	-0.8	
C2	H2	125.8	132.8	3.5	
C3	H3	139.6	139.1	-0.25	
C4	H4s	126	125.7	-0.15	
	H4a	126	133	3.5	
C5	H5	143.7	144.2	0.25	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	122.3	-6.55	
	H7a	136	142.3	3.15	
C8	H8	123	126.8	1.9	-0.52
C9	H9	124.6	123.9	-0.35	0.10
C10	H10	124.4	122.7	-0.85	0.23

Tabelle 7.34 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-34, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	144.3	2.4	
C2	H2	125.8	131.2	2.7	
C3	H3	139.6	123.3	-8.15	
C4	H4s	126	119.3	-3.35	
	H4a	126	134.7	4.35	
C5	H5	143.7	147.1	1.7	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	114.1	-10.65	
	H7a	136	151.1	7.55	
C8	H8	123	125	1	-0.27
C9	H9	124.6	127.8	1.6	-0.44
C10	H10	124.4	124.8	0.2	-0.05

Tabelle 7.31 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-31, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	132	-3.75	
C2	H2	125.8	133.1	3.65	
C3	H3	139.6	140.1	0.25	
C4	H4s	126	121.3	-2.35	
	H4a	126	135.3	4.65	
C5	H5	143.7	144.5	0.4	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	125.2	-5.1	
	H7a	136	144.2	4.1	
C8	H8	123	125.3	1.15	-0.31
C9	H9	124.6	123.4	-0.6	0.16
C10	H10	124.4	122.3	-1.05	0.29

Tabelle 7.33 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-33, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	135.7	-1.9	
C2	H2	125.8	132.7	3.45	
C3	H3	139.6	142.1	1.25	
C4	H4s	126	124.5	-0.75	
	H4a	126	132.9	3.45	
C5	H5	143.7	144.9	0.6	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	125.1	-5.15	
	H7a	136	141.7	2.85	
C8	H8	123	126.3	1.65	-0.45
C9	H9	124.6	123	-0.8	0.22
C10	H10	124.4	122.5	-0.95	0.26

Tabelle 7.35 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-35, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	131.3	-4.1	
C2	H2	125.8	132.3	3.25	
C3	H3	139.6	134	-2.8	
C4	H4s	126	114.2	-5.9	
	H4a	126	139	6.5	
C5	H5	143.7	146.5	1.4	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	123.4	-6	
	H7a	136	150.3	7.15	
C8	H8	123	124.8	0.9	-0.25
C9	H9	124.6	125	0.2	-0.05
C10	H10	124.4	122	-1.2	0.33

Tabelle 7.36 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-36, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	141.7	1.1	
C2	H2	125.8	131.3	2.75	
C3	H3	139.6	125.1	-7.25	
C4	H4s	126	120.9	-2.55	
	H4a	126	134.2	4.1	
C5	H5	143.7	146.6	1.45	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	115	-10.2	
	H7a	136	151.1	7.55	
C8	H8	123	125.3	1.15	-0.31
C9	H9	124.6	127.6	1.5	-0.41
C10	H10	124.4	125.3	0.45	-0.12

Tabelle 7.37 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-37, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	132.3	-3.6	
C2	H2	125.8	131.3	2.75	
C3	H3	139.6	134.6	-2.5	
C4	H4s	126	115.1	-5.45	
	H4a	126	137.4	5.7	
C5	H5	143.7	144.8	0.55	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	124	-5.7	
	H7a	136	149.6	6.8	
C8	H8	123	124.5	0.75	-0.20
C9	H9	124.6	125.2	0.3	-0.08
C10	H10	124.4	122.8	-0.8	0.22

Tabelle 7.38 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-38, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	142.5	1.5	
C2	H2	125.8	132.3	3.25	
C3	H3	139.6	123.5	-8.05	
C4	H4s	126	120.9	-2.55	
	H4a	126	135	4.5	
C5	H5	143.7	148.1	2.2	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	113.2	-11.1	
	H7a	136	153.3	8.65	
C8	H8	123	124.9	0.95	-0.26
C9	H9	124.6	126.9	1.15	-0.31
C10	H10	124.4	124.6	0.1	-0.03

Tabelle 7.39 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-39, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	129	-5.25	
C2	H2	125.8	133.8	4	
C3	H3	139.6	135.1	-2.25	
C4	H4s	126	112.2	-6.9	
	H4a	126	139.9	6.95	
C5	H5	143.7	148.1	2.2	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	119	-8.2	
	H7a	136	154.8	9.4	
C8	H8	123	124.7	0.85	-0.23
C9	H9	124.6	124.3	-0.15	0.04
C10	H10	124.4	121.7	-1.35	0.37

Tabelle 7.40 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-40, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	152.5	6.5	
C2	H2	125.8	129.4	1.8	
C3	H3	139.6	89	-25.3	
C4	H4s	126	103.9	-11.05	
	H4a	126	140.6	7.3	
C5	H5	143.7	155.7	6	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	92.3	-21.55	
	H7a	136	172.9	18.45	
C8	H8	123	119.6	-1.7	0.46
C9	H9	124.6	140.3	7.85	-2.14
C10	H10	124.4	129.3	2.45	-0.67

Tabelle 7.41 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-41, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	120.9	-9.3	
C2	H2	125.8	131.7	2.95	
C3	H3	139.6	115.8	-11.9	
C4	H4s	126	85.3	-20.35	
	H4a	126	156.3	15.15	
C5	H5	143.7	158.2	7.25	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	110.5	-12.45	
	H7a	136	181.3	22.65	
C8	H8	123	121.2	-0.9	0.25
C9	H9	124.6	130.3	2.85	-0.78
C10	H10	124.4	120.6	-1.9	0.52

Tabelle 7.42 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-42, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	159.5	10	
C2	H2	125.8	137.6	5.9	
C3	H3	139.6	100.1	-19.75	
C4	H4s	126	112.8	-6.6	
	H4a	126	155	14.5	
C5	H5	143.7	152.3	4.3	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	93.1	-21.15	
	H7a	136	172.7	18.35	
C8	H8	123	119.7	-1.65	0.45
C9	H9	124.6	130.7	3.05	-0.83
C10	H10	124.4	127.9	1.75	-0.48

Tabelle 7.43 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-43, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	120.7	-9.4	
C2	H2	125.8	139.6	6.9	
C3	H3	139.6	126	-6.8	
C4	H4s	126	103	-11.5	
	H4a	126	156.4	15.2	
C5	H5	143.7	155.7	6	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	105.5	-14.95	
	H7a	136	172.5	18.25	
C8	H8	123	125.6	1.3	-0.35
C9	H9	124.6	128.1	1.75	-0.48
C10	H10	124.4	120.3	-2.05	0.56

Tabelle 7.44 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-44, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	143.2	1.85	
C2	H2	125.8	127.6	0.9	
C3	H3	139.6	128.9	-5.35	
C4	H4s	126	120.8	-2.6	
	H4a	126	130.3	2.15	
C5	H5	143.7	144	0.15	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	124.5	-5.45	
	H7a	136	147.1	5.55	
C8	H8	123	123.9	0.45	-0.12
C9	H9	124.6	126.7	1.05	-0.29
C10	H10	124.4	125.1	0.35	-0.10

Tabelle 7.45 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-45, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	138	-0.75	
C2	H2	125.8	127.5	0.85	
C3	H3	139.6	138.9	-0.35	
C4	H4s	126	122.6	-1.7	
	H4a	126	129	1.5	
C5	H5	143.7	142	-0.85	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	131.7	-1.85	
	H7a	136	139.8	1.9	
C8	H8	123	124.2	0.6	-0.16
C9	H9	124.6	123.9	-0.35	0.10
C10	H10	124.4	124.2	-0.1	0.03

Tabelle 7.46 Kopplungen für (-)-IPC in SAG-46, (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	153.2	6.85	
C2	H2	125.8	132.1	3.15	
C3	H3	139.6	82	-28.8	
C4	H4s	126	104.9	-10.55	
	H4a	126	140.6	7.3	
C5	H5	143.7	156.2	6.25	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	90.1	-22.65	
	H7a	136	176.7	20.35	
C8	H8	123	121.9	-0.55	0.15
C9	H9	124.6	136.9	6.15	-1.68
C10	H10	124.4	127.9	1.75	-0.48

Tabelle 7.47 Kopplungen für (+)-IPC in SAG-47, (300 K, THF-d₈)

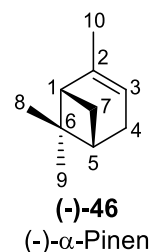
		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	139.5	122.3	-8.6	
C2	H2	125.8	135.4	4.8	
C3	H3	139.6	119.4	-10.1	
C4	H4s	126	91.6	-17.2	
	H4a	126	155.5	14.75	
C5	H5	143.7	157.8	7.05	
C6		-	-	-	
C7	H7s	135.4	107.2	-14.1	
	H7a	136	174.2	19.1	
C8	H8	123	123.1	0.05	-0.01
C9	H9	124.6	128.5	1.95	-0.53
C10	H10	124.4	119.8	-2.3	0.63

7.2.2 α -Pinen 46

Tabelle 7.48 Nummerierung, Zuordnung der chemischen d, sowie isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen von α -Pinen 46.

		$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C1	H1	47.2	1.93	143.6
C2	H2	144.6	-	-
C3	H3	116.2	5.18	157.1
C4	H4s ^[a]	31.4	2.18	126.2
	H4a ^[a]		2.22	127
C5	H5	40.92	2.07	142.2
C6	H6	38.1	-	-
C7	H7s ^[a]	31.6	2.33	135.5
	H7a ^[a]		1.16	140.3
C8	C6	26.5	1.27	124.4
C9	C6	20.9	0.84	123.9
C10	C2	23.1	1.65	125.4

[a] s = *syn* zur Dimethylmethylenbrücke. a = *anti*



Die CH-Kopplungen der Methylgruppen wurden nach GRIESINGER^[181] in CC-Kopplungen umgerechnet.

Tabelle 7.49 Kopplungen für (-)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-2 (300 K, $CDCl_3$)

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}$ [Hz]
C1	H1	143.6	126.1	-8.75	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	149.9	-3.6	
C4	H4s ^[a]	126.2	133.5	3.65	
	H4a ^[a]	127	126.7	-0.15	
C5	H5	142.2	143.0	0.4	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	131.3	-2.1	
	H7a ^[a]	140.3	146.5	3.1	
C8	C6	124.4	126.4	1.0	-0.27
C9	C6	123.9	125.4	-1.95	0.53
C10	C2	125.4	120.0	0.0	0.0

Tabelle 7.50 Kopplungen für (+)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-13 (300 K, $CDCl_3$)

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}$ [Hz]
C1	H1	143.6	124.5	-9.55	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	145.2	-5.95	
C4	H4s ^[a]	126.2	132.0	2.9	
	H4a ^[a]	127	130.9	1.95	
C5	H5	142.2	143.8	0.8	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	126.0	-4.75	
	H7a ^[a]	140.3	148.0	3.85	
C8	C6	124.4	127.5	1.55	-0.42
C9	C6	123.9	119.8	-2.05	0.56
C10	C2	125.4	124.6	-0.4	0.11

Tabelle 7.51 Kopplungen für (-)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-3 (300 K, $CDCl_3$)

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}$ [Hz]
C1	H1	143.6	125.4	-9.1	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	148.2	-4.45	
C4	H4s ^[a]	126.2	134.9	4.35	
	H4a ^[a]	127	127.4	0.2	
C5	H5	142.2	141.9	-0.15	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	131.1	-2.2	
	H7a ^[a]	140.3	145.5	2.6	
C8	C6	124.4	126.9	1.25	-0.34
C9	C6	123.9	119.1	-2.4	0.65
C10	C2	125.4	125.5	0.05	-0.01

Tabelle 7.52 Kopplungen für (+)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-14 (300 K, $CDCl_3$)

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}$ [Hz]
C1	H1	143.6	125.3	-9.15	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	145.7	-5.7	
C4	H4s ^[a]	126.2	132.1	2.95	
	H4a ^[a]	127	130.8	1.9	
C5	H5	142.2	142.8	0.3	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	126.7	-4.4	
	H7a ^[a]	140.3	147.5	3.6	
C8	C6	124.4	127.4	1.5	-0.41
C9	C6	123.9	119.8	-2.05	0.56
C10	C2	125.4	124.8	-0.3	0.08

Tabelle 7.53 Kopplungen für (-)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-4 (300 K, CDCl₃)

		$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1T_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CC}}$ [Hz]
C1	H1	143.6	125	-9.3	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	149.1	-4	
C4	H4s ^[a]	126.2	134.3	4.05	
	H4a ^[a]	127	126.4	-0.3	
C5	H5	142.2	141.3	-0.45	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	131.3	-2.1	
	H7a ^[a]	140.3	146.2	2.95	
C8	C6	124.4	126.5	1.05	-0.29
C9	C6	123.9	119.4	-2.25	0.61
C10	C2	125.4	125.4	0.0	0.0

Tabelle 7.54 Kopplungen für (+)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-15 (300 K, CDCl₃)

		$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1T_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CC}}$ [Hz]
C1	H1	143.6	124.2	-9.7	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	144.6	-6.25	
C4	H4s ^[a]	126.2	132.6	3.2	
	H4a ^[a]	127	131.3	2.15	
C5	H5	142.2	142.2	0	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	124.5	-5.5	
	H7a ^[a]	140.3	147.9	3.8	
C8	C6	124.4	127.7	1.65	-0.45
C9	C6	123.9	119.2	-2.35	0.64
C10	C2	125.4	124.7	-0.6	0.16

Tabelle 7.55 Kopplungen für (-)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-5 (300 K, CDCl₃)

		$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1T_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CC}}$ [Hz]
C1	H1	143.6	126.8	-8.4	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	149.3	-3.9	
C4	H4s ^[a]	126.2	135	4.4	
	H4a ^[a]	127	125.9	-0.55	
C5	H5	142.2	142.1	-0.05	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	131.6	-1.95	
	H7a ^[a]	140.3	145.8	2.75	
C8	C6	124.4	126.8	1.2	-0.33
C9	C6	123.9	119.1	-2.4	0.65
C10	C2	125.4	125.2	-0.1	0.03

Tabelle 7.56 Kopplungen für (+)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-16 (300 K, CDCl₃)

		$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1T_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CC}}$ [Hz]
C1	H1	143.6	122.4	-10.6	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	142.5	-7.3	
C4	H4s ^[a]	126.2	134.2	4	
	H4a ^[a]	127	132.3	2.65	
C5	H5	142.2	142.4	0.1	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	124.7	-5.4	
	H7a ^[a]	140.3	148.9	4.3	
C8	C6	124.4	128.4	2	-0.55
C9	C6	123.9	118.5	-2.7	0.74
C10	C2	125.4	124.9	-0.25	0.07

Tabelle 7.57 Kopplungen für (-)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-6 (300 K, CDCl₃)

		$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1T_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CC}}$ [Hz]
C1	H1	143.6	126.4	-8.6	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	149.4	-3.85	
C4	H4s ^[a]	126.2	134.9	4.35	
	H4a ^[a]	127	125.5	-0.75	
C5	H5	142.2	142.3	0.05	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	131.3	-2.1	
	H7a ^[a]	140.3	145.5	2.6	
C8	C6	124.4	126.7	1.15	-0.31
C9	C6	123.9	119.1	-2.4	0.65
C10	C2	125.4	125.1	-0.15	0.45

Tabelle 7.58 Kopplungen für (+)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-17 (300 K, CDCl₃)

		$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1T_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CC}}$ [Hz]
C1	H1	143.6	122	-10,8	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	141,4	-7,85	
C4	H4s ^[a]	126.2	135,4	4,6	
	H4a ^[a]	127	133	3	
C5	H5	142.2	141,2	-0,5	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	123,7	-5,9	
	H7a ^[a]	140.3	149	4,35	
C8	C6	124.4	128,8	2,2	-0,60
C9	C6	123.9	118	-2,95	0,80
C10	C2	125.4	125,1	-1,7	0,46

Tabelle 7.59 Kopplungen für (-)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-7 (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	143.6	125.3	-9.15	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	146.9	-5.1	
C4	H4s ^[a]	126.2	137.4	5.6	
	H4a ^[a]	127	126.3	-0.35	
C5	H5	142.2	140.3	-0.95	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	131.5	-2	
	H7a ^[a]	140.3	144.1	1.9	
C8	C6	124.4	127.7	1.65	-0.45
C9	C6	123.9	117.8	-3.05	0.83
C10	C2	125.4	125.5	0.05	-0.01

Tabelle 7.60 Kopplungen für (+)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-18 (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	143.6	122.3	-10.65	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	140.8	-8.15	
C4	H4s ^[a]	126.2	135.7	4.75	
	H4a ^[a]	127	133.5	3.25	
C5	H5	142.2	140.7	-0.75	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	124.1	-5.7	
	H7a ^[a]	140.3	149.1	4.4	
C8	C6	124.4	128.9	2.25	-0.61
C9	C6	123.9	117.8	-3.05	0.83
C10	C2	125.4	125.1	-1.55	0.42

Tabelle 7.61 Kopplungen für (-)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-8 (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	143.6	124.6	-9.5	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	146.7	-5.2	
C4	H4s ^[a]	126.2	137.8	5.8	
	H4a ^[a]	127	125.9	-0.55	
C5	H5	142.2	140.7	-0.75	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	131.1	-2.2	
	H7a ^[a]	140.3	143.3	1.5	
C8	C6	124.4	127.7	1.65	-0.45
C9	C6	123.9	117.5	-3.2	0.87
C10	C2	125.4	125.5	0.05	-0.01

Tabelle 7.62 Kopplungen für (+)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-19 (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	143.6	124.3	-9.65	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	140.1	-8.5	
C4	H4s ^[a]	126.2	135.8	4.8	
	H4a ^[a]	127	133.9	3.45	
C5	H5	142.2	140.2	-1	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	123.2	-6.15	
	H7a ^[a]	140.3	149.5	4.6	
C8	C6	124.4	129.2	2.4	-0.65
C9	C6	123.9	117.6	-3.15	0.86
C10	C2	125.4	125.2	-0.55	0.15

Tabelle 7.63 Kopplungen für (-)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-9 (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	143.6	123.5	-10.05	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	146.8	-5.15	
C4	H4s ^[a]	126.2	138.4	6.1	
	H4a ^[a]	127	125.5	-0.75	
C5	H5	142.2	140.5	-0.85	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	131.4	-2.05	
	H7a ^[a]	140.3	142.5	1.1	
C8	C6	124.4	127.8	1.7	-0.46
C9	C6	123.9	117.4	-3.25	0.89
C10	C2	125.4	125.4	0	0.0

Tabelle 7.64 Kopplungen für (+)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-20 (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	143.6	124	-9.8	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	139.8	-8.65	
C4	H4s ^[a]	126.2	136.3	5.05	
	H4a ^[a]	127	134.1	3.55	
C5	H5	142.2	140.4	-0.9	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	122.9	-6.3	
	H7a ^[a]	140.3	149.3	4.5	
C8	C6	124.4	129.3	2.45	-0.67
C9	C6	123.9	117.4	-3.25	0.89
C10	C2	125.4	125.2	-0.7	0.19

Tabelle 7.65 Kopplungen für (-)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-10 (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	143.6	125.5	-9.05	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	146.7	-5.2	
C4	H4s ^[a]	126.2	138.6	6.2	
	H4a ^[a]	127	125	-1	
C5	H5	142.2	140.8	-0.7	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	131.6	-1.95	
	H7a ^[a]	140.3	141.6	0.65	
C8	C6	124.4	128.1	1.85	-0.50
C9	C6	123.9	117.2	-3.35	0.91
C10	C2	125.4	125.4	0	0.0

Tabelle 7.66 Kopplungen für (+)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-21 (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	143.6	123.2	-10.2	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	139.7	-8.7	
C4	H4s ^[a]	126.2	136.1	4.95	
	H4a ^[a]	127	134.1	3.55	
C5	H5	142.2	141.4	-0.4	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	122.6	-6.45	
	H7a ^[a]	140.3	149.2	4.45	
C8	C6	124.4	129.4	2.5	-0.68
C9	C6	123.9	117.4	-3.25	0.89
C10	C2	125.4	125	-1.1	0.30

Tabelle 7.67 Kopplungen für (-)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-11 (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	143.6	124.2	-9.7	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	145.8	-5.65	
C4	H4s ^[a]	126.2	140.2	7	
	H4a ^[a]	127	124.7	-1.15	
C5	H5	142.2	140.6	-0.8	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	131.9	-1.8	
	H7a ^[a]	140.3	140.7	0.2	
C8	C6	124.4	128.7	2.15	-0.59
C9	C6	123.9	116.5	-3.7	1.00
C10	C2	125.4	125.4	0	0.0

Tabelle 7.68 Kopplungen für (+)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-22 (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	143.6	123.8	-9.9	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	139.7	-8.7	
C4	H4s ^[a]	126.2	136.2	5	
	H4a ^[a]	127	133.8	3.4	
C5	H5	142.2	141.6	-0.3	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	122.7	-6.4	
	H7a ^[a]	140.3	149	4.35	
C8	C6	124.4	129.3	2.45	-0.67
C9	C6	123.9	117.6	-3.15	0.86
C10	C2	125.4	124.9	-0.8	0.22

Tabelle 7.69 Kopplungen für (-)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-12 (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	143.6	139.2	-1.5	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	145.2	-5.95	
C4	H4s ^[a]	126.2	140	6.9	
	H4a ^[a]	127	126.2	-0.4	
C5	H5	142.2	139.2	-1.5	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	131.5	-2	
	H7a ^[a]	140.3	140.2	-0.05	
C8	C6	124.4	128.8	2.2	-0.60
C9	C6	123.9	116.6	-3.65	1.00
C10	C2	125.4	125.8	0.2	-0.05

Tabelle 7.70 Kopplungen für (+)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-23 (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	143.6	126.5	-8.55	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	139.4	-8.85	
C4	H4s ^[a]	126.2	138.7	6.25	
	H4a ^[a]	127	135.1	4.05	
C5	H5	142.2			
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	123	-6.25	
	H7a ^[a]	140.3	147.6	3.65	
C8	C6	124.4	129.9	2.75	-0.75
C9	C6	123.9	116.8	-3.55	0.97
C10	C2	125.4	126.2	0.4	-0.11

Tabelle 7.71 Kopplungen für (-)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-**24** (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	143.6	124.9	-9.35	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	144.8	-6.15	
C4	H4s ^[a]	126.2	142.2	8	
	H4a ^[a]	127	124.6	-1.2	
C5	H5	142.2	138.6	-1.8	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	132.5	-1.5	
	H7a ^[a]	140.3	138.3	-1	
C8	C6	124.4	129.1	2.35	-0.64
C9	C6	123.9	115.5	-4.2	1.15
C10	C2	125.4	125.8	0.2	-0.05

Tabelle 7.72 Kopplungen für (+)- α -Pinen in Val/Ala-mLLC-**25** (300 K, CDCl₃)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	143.6	125.3	-9.15	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	136.1	-10.5	
C4	H4s ^[a]	126.2	139.3	6.55	
	H4a ^[a]	127	137	5	
C5	H5	142.2	138.6	-1.8	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	120.0	-7.75	
	H7a ^[a]	140.3	148.4	4.05	
C8	C6	124.4	130.6	3.1	-0.64
C9	C6	123.9	116	-3.95	1.15
C10	C2	125.4	126	0.3	-0.05

Tabelle 7.73 Kopplungen für (-)- α -Pinen in SAG-**48** (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	143.6	143.5	-0.05	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1			
C4	H4s ^[a]	126.2	Signalüberschneidung		
	H4a ^[a]	127			
C5	H5	142.2	132.5	-4.85	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	139.5	2.00	
	H7a ^[a]	140.3	146.3	3.00	
C8	C6	124.4	121.4	-1.50	0.41
C9	C6	123.9	124.7	0.40	-0.11
C10	C2	125.4	128.1	1.35	-0.37

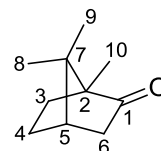
Tabelle 7.74 Kopplungen für (+)- α -Pinen in SAG-**49** (300 K, THF-d₈)

		¹ J _{CH} [Hz]	¹ T _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CC} [Hz]
C1	H1	143.6	144.7	0.55	
C2	H2	-	-	-	
C3	H3	157.1	165.0	3.95	
C4	H4s ^[a]	126.2	Signalüberschneidung		
	H4a ^[a]	127			
C5	H5	142.2	132.0	-5.10	
C6	H6	-	-	-	
C7	H7s ^[a]	135.5	141.4	2.95	
	H7a ^[a]	140.3	144.3	2.00	
C8	C6	124.4	121.7	-1.35	0.37
C9	C6	123.9	124.8	0.45	-0.122
C10	C2	125.4	128.0	1.30	-0.35

7.2.3 Campher 63

Tabelle 7.75 Nummerierung, Zuordnung der chemischen d, sowie isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen von α -Pinen **46**.

		$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C1	-	219.7	-	-
C2	-	46.9	-	-
C3	H3C	30.1	1.66	134.1
	H3T		1.39	133.4
C4	H4C	27.2	1.93	131.4
	H4T		1.31	133.6
C5	H5	43.2	2.07	142.7
C6	H6C	43.6	2.32	130.0
C6	H6T		1.82	133.1
C7	-	57.8		
C8	H8	19.9	0.81	124.9
C9	H9	19.3	0.94	125.1
C10	H10	9.3	0.89	126.0



(-)-63
(-)-Campher

Die CH-Kopplungen der Methylgruppen wurden nach GRIESINGER^[181] in CC-Kopplungen umgerechnet.

[a] C = cis zur Dimethylmethylenbrücke. T = trans

Tabelle 7.76 Kopplungen für (-)-Campher in SAG-50 (300 K, THF-d₈)

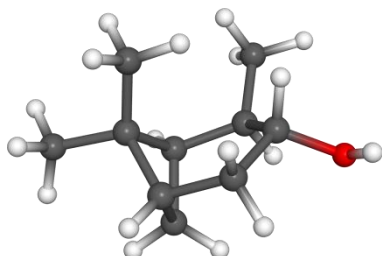
		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}$ [Hz]
C1	-	-			
C2	-	-			
C3	H3C	134.1	124.7	-4.7	
	H3T	133.4	145.6	6.1	
C4	H4C	131.4	124.2	-3.6	
	H4T	133.6	138.9	2.65	
C5	H5	142.7	133.2	-4.75	
C6	H6C	130.0		-65	
C6	H6T	133.1	143.3	5.1	
C7	-				
C8	H8	124.9	119.6	-2.65	0.72
C9	H9	125.1	127.3	1.1	-0.30
C10	H10	126.0	127.2	0.6	-0.16

Tabelle 7.77 Kopplungen für (+)-Campher in SAG-51 (300 K, THF-d₈)

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}$ [Hz]
C1	-	-			
C2	-	-			
C3	H3C	134.1	125.6	-4.25	
	H3T	133.4	130.4	-1.5	
C4	H4C	131.4	125.6	-2.9	
	H4T	133.6	140.8	3.6	
C5	H5	142.7	129.9	-6.4	
C6	H6C	130.0	135.8	2.9	
C6	H6T	133.1	143.5	5.2	
C7	-				
C8	H8	124.9	119.6	-2.65	0.72
C9	H9	125.1	127.7	1.3	-0.35
C10	H10	126.0	126.5	0.25	-0.07

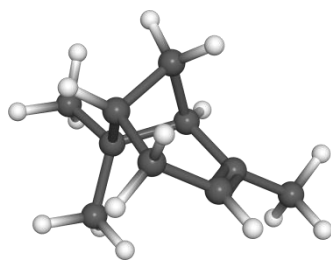
7.3 Strukturkoordinaten

7.3.1 (-)-IPC (-)-8



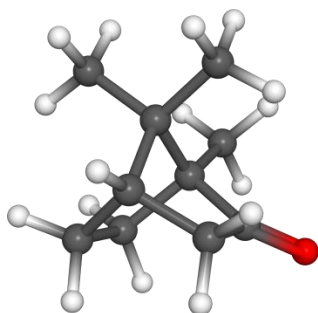
C10	0.122000	-0.178000	0.118000
Hza	0.413000	-0.194000	-0.937000
Hzb	1.040000	-0.194000	0.712000
Hzc	-0.427000	-1.102000	0.322000
C2	-0.750000	1.046000	0.423000
C3	-1.326000	1.008000	1.865000
H2	-1.624000	0.986000	-0.236000
C4	-1.384000	2.392000	2.584000
H3	-0.701000	0.336000	2.464000
O	-2.628000	0.404000	1.761000
C5	-0.628000	3.500000	1.839000
H4s	-1.004000	2.290000	3.607000
H4a	-2.436000	2.687000	2.669000
C7	-1.123000	3.513000	0.369000
H5	-0.642000	4.439000	2.403000
C1	-0.073000	2.395000	0.114000
H7s	-0.913000	4.444000	-0.156000
H7a	-2.170000	3.246000	0.200000
H1	0.421000	2.366000	-0.864000
H	-2.955000	0.204000	2.647000
C6	0.761000	3.004000	1.306000
C9	1.631000	2.121000	2.205000
C8	1.638000	4.171000	0.825000
H8a	2.501000	3.797000	0.265000
H8b	2.024000	4.739000	1.678000
H8c	1.110000	4.874000	0.178000
H9a	2.017000	2.709000	3.046000
H9b	2.499000	1.741000	1.656000
H9c	1.112000	1.262000	2.627000

7.3.2 (-)- α -Pinen ent-58



C1	-0.633150	0.556290	0.525590
C2	0.790580	0.932970	0.909450
C3	1.700330	-0.048500	0.878770
C4	1.296760	-1.437300	0.430230
C5	-0.211550	-1.485510	0.122910
C6	-0.639690	-0.291870	-0.809790
C7	-0.974140	-0.769810	1.274100
C8	-2.058570	-0.474410	-1.369920
C9	0.276950	0.115030	-1.963810
C10	1.082780	2.352210	1.301790
H1	-1.326990	1.397760	0.596770
H3	2.736750	0.132380	1.152270
H4A	1.538370	-2.174410	1.207580
H4S	1.879190	-1.734580	-0.452230
H5	-0.532770	-2.489760	-0.169040
H7A	-0.570350	-0.875120	2.282950
H7S	-2.038720	-0.998100	1.285310
H8A	-2.060530	-1.242510	-2.150790
H8B	-2.410130	0.457990	-1.824020
H8C	-2.788690	-0.770070	-0.615200
H9A	0.291450	-0.670410	-2.727610
H9B	1.303740	0.300500	-1.649580
H9C	-0.096260	1.027170	-2.442360
H10A	0.466020	2.660670	2.154480
H10B	0.845690	3.040570	0.481510
H10C	2.132940	2.488820	1.570620

7.3.3 (-)-Campher



C10	-0.528660	-1.900730	-1.099440
C1	-1.443430	0.058900	0.287160
C2	-0.294680	-0.506870	-0.548870
C5	0.591970	1.268630	0.598370
C4	0.575370	1.786940	-0.858300
C7	0.918360	-0.251630	0.421790
C9	2.293970	-0.518680	-0.207340
C8	0.841610	-1.068240	1.724740
C3	-0.077090	0.604330	-1.635070
C6	-0.875470	1.244580	1.072210
H6T	-1.431460	2.158220	0.845990
H10B	-0.679100	-2.629240	-0.298500
H10C	0.320240	-2.227740	-1.705820
H10A	-1.420940	-1.920210	-1.730630
O	-2.588740	-0.338590	0.316770
H5	1.267170	1.809640	1.263620
H4C	1.581740	1.998890	-1.222840
H4T	0.000230	2.711370	-0.946860
H9C	2.443410	-1.590770	-0.363500
H9A	2.443720	-0.022090	-1.166100
H9B	3.082760	-0.174900	0.469430
H8B	1.033020	-2.125670	1.521970
H8A	-0.124060	-1.007320	2.230210
H8C	1.606280	-0.727410	2.429510
H3T	-1.017690	0.879190	-2.118290
H3C	0.578620	0.215770	-2.417020
H6C	-0.985700	1.057640	2.143250

8 Literaturverzeichnis

- [1] L. Pasteur, *Ann. Chim. Phys.* **1848**.
- [2] L. Bel, *Bul. Soc. Phil. Paris* **1874**, T22, 337-347.
- [3] J. H. v. t. Hoff, *La chimie dans l'espace*, Rotterdam, **1875**.
- [4] J. H. v. t. Hoff, *Arch. Néel. Sci. Exactes Nat.* **1874**, 9, 445.
- [5] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, 24, 2683-2687.
- [6] M. A. Rosanoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1906**, 28, 114-121.
- [7] A. Wohl, K. Freudenberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A* **1923**, 56, 309-313.
- [8] M. von Laue, W. Friedrich, P. Knipping, *Sitzungsberichte der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften Mathematisch-physikalische Klasse* **1912**, 303-322.
- [9] W. L. Bragg, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1913**, 17, 43-57.
- [10] R. G. Dickinson, A. L. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, 45, 22-29.
- [11] J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. van Bommel, *Nature* **1951**, 168, 271-272.
- [12] H. B. Burgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5065-5067.
- [13] Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita, *Nature* **2013**, 495, 461-466.
- [14] Z. Vager, R. Naaman, E. P. Kanter, *Science* **1989**, 244, 426-431.
- [15] M. Pitzer, M. Kunitski, A. S. Johnson, T. Jahnke, H. Sann, F. Sturm, L. P. H. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, J. Stohner, J. Kiedrowski, M. Reggelin, S. Marquardt, A. Schießler, R. Berger, M. S. Schöffler, *Science* **2013**, 341, 1096-1100.
- [16] P. Herwig, K. Zawatzky, M. Grieser, O. Heber, B. Jordon-Thaden, C. Krantz, O. Novotny, R. Repnow, V. Schurig, D. Schwalm, Z. Vager, A. Wolf, O. Trapp, H. Kreckel, *Science* **2013**, 342, 1084-1086.
- [17] T. Kitamura, T. Nishide, H. Shiromaru, Y. Achiba, N. Kobayashi, *The Journal of Chemical Physics* **2001**, 115, 5-6.
- [18] N. Harada, K. Nakanishi, N. Berova, in *Comprehensive Chiroptical Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., **2012**, pp. 115-166.
- [19] T. B. Freedman, X. Cao, R. K. Dukor, L. A. Nafie, *Chirality* **2003**, 15, 743-758.
- [20] P. L. Polavarapu, *Vibrational Spectra: Principles and Applications with Emphasis on Optical Activity*, Elsevier Science, **1998**.

-
- [21] Z. Berkovitch-Yellin, L. Addadi, M. Idelson, L. Leiserowitz, M. Lahav, *Nature* **1982**, 296, 27-34.
- [22] L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, N. Domb, E. Gati, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Nature* **1982**, 296, 21-26.
- [23] H. Fang, L. C. Giancarlo, G. W. Flynn, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 7311-7315.
- [24] C. Lux, M. Wollenhaupt, T. Bolze, Q. Liang, J. Köhler, C. Sarpe, T. Baumert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5001-5005.
- [25] C. Pérez, A. L. Steber, S. R. Domingos, A. Krin, D. Schmitz, M. Schnell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 12376-12376.
- [26] V. A. Shubert, D. Schmitz, C. Pérez, C. Medcraft, A. Krin, S. R. Domingos, D. Patterson, M. Schnell, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, 7, 341-350.
- [27] V. A. Shubert, D. Schmitz, C. Medcraft, A. Krin, D. Patterson, J. M. Doyle, M. Schnell, *The Journal of Chemical Physics* **2015**, 142, 214201.
- [28] V. A. Shubert, D. Schmitz, D. Patterson, J. M. Doyle, M. Schnell, *Angew Chem Int Ed Engl* **2014**, 53, 1152-1155.
- [29] D. Patterson, M. Schnell, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 11114-11123.
- [30] V. Alvin Shubert, D. Schmitz, M. Schnell, *J. Mol. Spectrosc.* **2014**, 300, 31-36.
- [31] D. Patterson, M. Schnell, J. M. Doyle, *Nature* **2013**, 497, 475-477.
- [32] C. Roussel, A. D. Rio, J. Pierrot-Sanders, P. Piras, N. Vanthuyne, *Journal of Chromatography A* **2004**, 1037, 311-328.
- [33] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, **2012**.
- [34] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2870-2871.
- [35] M. Karplus, *The Journal of Chemical Physics* **1959**, 30, 11-15.
- [36] M. Karplus, *The Journal of Physical Chemistry* **1960**, 64, 1793-1798.
- [37] A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* **1953**, 92, 411-415.
- [38] J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 2543-2549.
- [39] A. F. Cockerill, G. L. O. Davies, R. C. Harden, D. M. Rackham, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 553-588.
- [40] B. D. Flockhart, J. Jonas, *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry* **1976**, 6, 69-130.
- [41] T. J. Wenzel, J. D. Wilcox, *Chirality* **2003**, 15, 256-270.
- [42] T. J. Wenzel, C. D. Chisholm, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2011**, 59, 1-63.
- [43] G. Kummerlöwe, B. Luy, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2009**, 28, 483-493.
- [44] G. Kummerlöwe, B. Luy, in *Annu. Rep. NMR Spectrosc., Vol. Volume 68* (Ed.: A. W. Graham), Academic Press, **2009**, pp. 193-232.
- [45] G. Kummerlöwe, B. Luy, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **2009**, 68, 193-230.
- [46] C. M. Thiele, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2008, 5673-5685.
- [47] R. R. Gil, C. Griesinger, A. Navarro-Vázquez, H. Sun, in *Structure Elucidation in Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2015**, pp. 279-324.

- [48] R. Berger, J. Courtieu, R. R. Gil, C. Griesinger, M. Köck, P. Lesot, B. Luy, D. Merlet, A. Navarro-Vázquez, M. Reggelin, U. M. Reinscheid, C. M. Thiele, M. Zweckstetter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8388-8391.
- [49] A. Krupp, *Dissertation, TU Darmstadt*, **2014**.
- [50] N.-C. Meyer, A. Krupp, V. Schmidts, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8459-8463.
- [51] A. Krupp, M. Reggelin, *Magn. Reson. Chem.* **2012**, *50 Suppl 1*, S45-52.
- [52] M. Dama, S. Berger, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6439-6442.
- [53] T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, 2 ed., Elsevier, Oxford, **2009**.
- [54] P. Zeeman, *Verhandlungen der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin* **1896**, 127.
- [55] P. Zeeman, *Nature* **1897**, *55*, 347-347.
- [56] M. H. Levitt, *Spin Dynamics*, Wiley, **2001**.
- [57] C. P. Slichter, in *Principles of Magnetic Resonance*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1990**, pp. 485-502.
- [58] P. Trigo-Mouriño, C. Merle, M. R. M. Koos, B. Luy, R. R. Gil, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7013-7019.
- [59] J. Becker, B. Luy, *Magn. Reson. Chem.* **2015**.
- [60] A. Enthart, J. C. Freudenberger, J. Furrer, H. Kessler, B. Luy, *J. Magn. Reson.* **2008**, *192*, 314-322.
- [61] M. R. M. Koos, G. Kummerlöwe, L. Kaltschnee, C. M. Thiele, B. Luy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7655-7659.
- [62] L. Castañar, J. Saurí, R. T. Williamson, A. Virgili, T. Parella, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8379-8382.
- [63] N. Marcó, A. A. Souza, P. Nolis, R. R. Gil, T. Parella, *J. Magn. Reson.* **2017**, *276*, 37-42.
- [64] N. Marcó, A. A. Souza, P. Nolis, C. Cobas, R. R. Gil, T. Parella, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 2040-2044.
- [65] N. Marcó, R. R. Gil, T. Parella, *Magn. Reson. Chem.* **2017**, *55*, 540-545.
- [66] J. Saurí, W. Bermel, A. V. Buevich, E. C. Sherer, L. A. Joyce, M. H. M. Sharaf, P. L. Schiff, T. Parella, R. T. Williamson, G. E. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10160-10164.
- [67] G. Bodenhausen, D. J. Ruben, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *69*, 185-189.
- [68] G. Kummerlowe, S. Schmitt, B. Luy, *TOSJ* **2010**, *4*, 16-27.
- [69] T. E. Skinner, T. O. Reiss, B. Luy, N. Khaneja, S. J. Glaser, *J. Magn. Reson.* **2003**, *163*, 8-15.
- [70] K. Kobzar, T. E. Skinner, N. Khaneja, S. J. Glaser, B. Luy, *J. Magn. Reson.* **2004**, *170*, 236-243.
- [71] M. Reller, S. Wesp, M. R. M. Koos, M. Reggelin, B. Luy, *Chemistry* **2017**, *23*, 13351-13359.
- [72] Q. N. Van, A. J. Shaka, *J. Magn. Reson.* **1998**, *132*, 154-158.
- [73] A. Saupe, G. Englert, *Phys. Rev. Lett.* **1963**, *11*, 462-464.

-
- [74] F. Kramer, M. V. Deshmukh, H. Kessler, S. J. Glaser, *Concepts Magn. Reson., Part A* **2004**, 21A, 10-21.
- [75] V. Schmidts, *Magn. Reson. Chem.* **2017**, 55, 54-60.
- [76] H. Sun, U. M. Reinscheid, E. L. Whitson, E. J. d'Auvergne, C. M. Ireland, A. Navarro-Vázquez, C. Griesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14629-14636.
- [77] E. L. Whitson, T. S. Bugni, P. S. Chockalingam, G. P. Concepcion, X. Feng, G. Jin, M. K. Harper, G. C. Mangalindan, L. A. McDonald, C. M. Ireland, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 5902-5908.
- [78] C. M. Thiele, V. Schmidts, B. Böttcher, I. Louzao, R. Berger, A. Maliniak, B. Stevensson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6708-6712.
- [79] C. M. Thiele, A. Marx, R. Berger, J. Fischer, M. Biel, A. Giannis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4455-4460.
- [80] M. Zweckstetter, A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3791-3792.
- [81] A. Navarro-Vázquez, *Magn. Reson. Chem.* **2012**, 50, S73-S79.
- [82] V. Schmidts, *Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt*, **2013**.
- [83] A. Schneider, G. Hommel, M. Blettner, *Deutsches Ärzteblatt International* **2010**, 107, 776-782.
- [84] G. Cornilescu, J. L. Marquardt, M. Ottiger, A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6836-6837.
- [85] L. Salmon, G. Bouvignies, P. Markwick, N. Lakomek, S. Showalter, D.-W. Li, K. Walter, C. Griesinger, R. Brüschweiler, M. Blackledge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4154-4157.
- [86] J. Meiler, J. J. Prompers, W. Peti, C. Griesinger, R. Brüschweiler, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6098-6107.
- [87] N.-A. Lakomek, K. F. A. Walter, C. Farès, O. F. Lange, B. L. de Groot, H. Grubmüller, R. Brüschweiler, A. Munk, S. Becker, J. Meiler, C. Griesinger, *J. Biomol. NMR* **2008**, 41, 139.
- [88] N. A. Lakomek, T. Carlomagno, S. Becker, C. Griesinger, J. Meiler, *J. Biomol. NMR* **2006**, 34, 101-115.
- [89] N. A. Lakomek, C. Farès, S. Becker, T. Carlomagno, J. Meiler, C. Griesinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7776-7778.
- [90] T. M. Sabo, C. A. Smith, D. Ban, A. Mazur, D. Lee, C. Griesinger, *J. Biomol. NMR* **2014**, 58, 287-301.
- [91] J. Sass, F. Cordier, A. Hoffmann, M. Rogowski, A. Cousin, J. G. Omichinski, H. Löwen, S. Grzesiek, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2047-2055.
- [92] M. Blackledge, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2005**, 46, 23-61.
- [93] J. H. Prestegard, C. M. Bougault, A. I. Kishore, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3519-3540.
- [94] J. H. Prestegard, A. I. Kishore, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2001**, 5, 584-590.
- [95] V. Zwetkoff, *Acta Physicochim. URSS* **1942**, 132.
- [96] H. Stegemeyer, *Lyotrope Flüssigkristalle: Grundlagen, Entwicklung, Anwendung*, Steinkopff-Verlag, Heidelberg, **1999**.

- [97] A. Saupe, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1968**, 7, 97-112.
- [98] K. Czarniecka, E. T. Samulski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, 63, 205-214.
- [99] J. P. Bayle, J. Courtieu, E. Gabetty, A. Loewenstein, J. M. Pechine, *New J. Chem.* **1992**, 16, 837-838.
- [100] J.-L. Canet, A. Fadel, J. Salaun, I. Canet-Fresse, J. Courtieu, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, 4, 31-34.
- [101] C. Aroulanda, M. Sarfati, J. Courtieu, P. Lesot, *Enantiomer* **2001**, 6, 281.
- [102] P. Lesot, Y. Gounelle, D. Merlet, A. Loewenstein, J. Courtieu, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, 14871-14875.
- [103] P. Lesot, D. Merlet, J. Courtieu, J. W. Emsley, T. T. Rantala, J. Jokisaari, *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, 101, 5719-5724.
- [104] A. Meddour, I. Canet, A. Loewenstein, J. M. Pechine, J. Courtieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9652-9656.
- [105] P. Lesot, D. Merlet, A. Loewenstein, J. Courtieu, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 1871-1881.
- [106] A. Meddour, P. Berdague, A. Hedli, J. Courtieu, P. Lesot, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4502-4508.
- [107] I. Canet, J. Courtieu, A. Loewenstein, A. Meddour, J. M. Pechine, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6520-6526.
- [108] C. Aroulanda, V. Boucard, F. Guibé, J. Courtieu, D. Merlet, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4536-4539.
- [109] C. M. Thiele, S. Berger, *Org. Lett.* **2003**, 5, 705-708.
- [110] C. M. Thiele, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7403-7413.
- [111] A. Marx, C. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 254-260.
- [112] S. Hansmann, T. Larem, C. M. Thiele, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 2016, 1324-1329.
- [113] A. Marx, B. Böttcher, C. M. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 1656-1663.
- [114] S. Hansmann, V. Schmidts, C. M. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 9114-9121.
- [115] M. Schwab, D. Herold, C. M. Thiele, *Chemistry* **2017**, n/a-n/a.
- [116] Z. Serhan, C. Aroulanda, P. Lesot, *The Journal of Physical Chemistry A* **2016**, 120, 6076-6088.
- [117] P. Lesot, O. Lafon, C. Aroulanda, R. Y. Dong, *Chemistry* **2008**, 14, 4082-4092.
- [118] J. W. Emsley, G. R. Luckhurst, H. S. Sachdev, *Mol. Phys.* **1989**, 67, 151-160.
- [119] G. Celebre, G. De Luca, M. Longeri, *Mol. Phys.* **2000**, 98, 559-565.
- [120] C. Aroulanda, G. Celebre, G. De Luca, M. Longeri, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 10485-10496.
- [121] L. Arnold, A. Marx, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 10342-10346.
- [122] P. C. J. Kamer, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6818-6825.
- [123] W. Drenth, R. J. M. Nolte, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 30-35.
- [124] R. J. M. Nolte, A. J. M. Van Beijnen, W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5932-5933.

-
- [125] R. J. M. Nolte, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 11-19.
- [126] T. J. Deming, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7926-7927.
- [127] G. A. Metselaar, P. J. H. M. Adams, R. J. M. Nolte, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 950-960.
- [128] J. J. L. M. Cornelissen, J. J. J. M. Donners, R. de Gelder, W. S. Graswinckel, G. A. Metselaar, A. E. Rowan, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *Science* **2001**, 293, 676-680.
- [129] T. Kajitani, K. Okoshi, S. Sakurai, J. Kumaki, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 708-709.
- [130] M. Dama, S. Berger, *Org. Lett.* **2012**, 14, 241-243.
- [131] S. Wesp, *Master Thesis, TU Darmstadt*, **2016**.
- [132] S. Wesp, K. Wolf, M. Reggelin, *unpublished results*.
- [133] M. Reller, S. Wesp, M. R. M. Koos, M. Reggelin, B. Luy, *Chemistry* **2017**, n/a-n/a.
- [134] K. Okoshi, K. Sakajiri, J. Kumaki, E. Yashima, *Macromolecules* **2005**, 38, 4061-4064.
- [135] K. Okoshi, S. Sakurai, S. Ohsawa, J. Kumaki, E. Yashima, *Angew Chem Int Ed Engl* **2006**, 45, 8173-8176.
- [136] S.-i. Sakurai, K. Okoshi, J. Kumaki, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1245-1248.
- [137] S.-i. Sakurai, K. Okoshi, J. Kumaki, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5650-5651.
- [138] M. Noll, *unpublished results* **2017**.
- [139] M. Noll, *Master-Thesis, TU Darmstadt*, **2015**.
- [140] A. Proskurjakov, *Master Thesis, TU Darmstadt*, **2012**.
- [141] A. Kreiter, *Dissertation, TU Darmstadt*, **2017**.
- [142] K. Wolf, *unpublished results*.
- [143] X. Lei, Z. Xu, H. Sun, S. Wang, C. Griesinger, L. Peng, C. Gao, R. X. Tan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11280-11283.
- [144] W. Zong, G.-W. Li, J.-M. Cao, X. Lei, M.-L. Hu, H. Sun, C. Griesinger, R. X. Tan, *Angew. Chem.* **2016**, n/a-n/a.
- [145] C. Stadtmüller, *Master-Thesis, TU Darmstadt*, **2015**.
- [146] M. Leyendecker, N.-C. Meyer, C. M. Thiele, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 11471-11474.
- [147] P. W. Kuchel, B. E. Chapman, N. Muller, W. A. Bubb, D. J. Philp, A. M. Torres, *J. Magn. Reson.* **2006**, 180, 256-265.
- [148] G. Kummerlöwe, E. F. McCord, S. F. Cheatham, S. Niss, R. W. Schnell, B. Luy, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 7087-7089.
- [149] G. Kummerlowe, F. Halbach, B. Laufer, B. Luy, *TOSJ* **2008**, 2, 29-33.
- [150] N. Nath, M. Schmidt, R. R. Gil, R. T. Williamson, G. E. Martin, A. Navarro-Vázquez, C. Griesinger, Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 9548-9556.
- [151] C. Gayathri, N. V. Tsarevsky, R. R. Gil, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 3622-3626.
- [152] <http://newera-spectro.com/compression-gel-device>, abgerufen am 29.09.2017

- [153] B. Deloche, E. T. Samulski, *Macromolecules* **1981**, *14*, 575-581.
- [154] Y. Ishii, M. Markus, R. Tycko, *J. Biomol. NMR* **2001**, *21*, 141-151.
- [155] R. Tycko, F. J. Blanco, Y. Ishii, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9340-9341.
- [156] S. Meier, D. Häussinger, S. Grzesiek, *J. Biomol. NMR* **2002**, *24*, 351-356.
- [157] H.-J. Sass, G. Musco, S. J. Stahl, P. T. Wingfield, S. Grzesiek, *J. Biomol. NMR* **2000**, *18*, 303-309.
- [158] B. Luy, K. Kobzar, H. Kessler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1092-1094.
- [159] B. Luy, K. Kobzar, S. Knör, J. Furrer, D. Heckmann, H. Kessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6459-6465.
- [160] G. Kummerlowe, S. Knor, A. O. Frank, T. Paululat, H. Kessler, B. Luy, *Chem. Commun.* **2008**, 5722-5724.
- [161] J. C. Freudenberger, P. Spiteller, R. Bauer, H. Kessler, B. Luy, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14690-14691.
- [162] Y. E. Moskalenko, V. Bagutski, C. M. Thiele, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 95-98.
- [163] J. C. Freudenberger, S. Knör, K. Kobzar, D. Heckmann, T. Paululat, H. Kessler, B. Luy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 423-426.
- [164] G. Kummerlöwe, J. Auernheimer, A. Lendlein, B. Luy, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6080-6081.
- [165] P. Kaden, J. C. Freudenberger, B. Luy, *Magn. Reson. Chem.* **2012**, *50*, S22-S28.
- [166] C. Merle, G. Kummerlöwe, J. C. Freudenberger, F. Halbach, W. Stöwer, C. L. v. Gostomski, J. Höpfner, T. Beskers, M. Wilhelm, B. Luy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10309-10312.
- [167] R. R. Gil, C. Gayathri, N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 840-848.
- [168] M. E. García, S. R. Woodruff, E. Helleman, N. V. Tsarevsky, R. R. Gil, *Magn. Reson. Chem.* **2016**, n/a-n/a.
- [169] P. Haberk, J. Farjon, C. Griesinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 427-429.
- [170] G. Kummerlöwe, M. U. Kiran, B. Luy, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12192-12195.
- [171] K. Kobzar, H. Kessler, B. Luy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3145-3147.
- [172] M. Schmidt, H. Sun, A. Leonov, C. Griesinger, U. M. Reinscheid, *Magn. Reson. Chem.* **2012**, *50*, S38-S44.
- [173] T. Montag, C. M. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2271-2274.
- [174] A. Krupp, *Diplomarbeit, TU Darmstadt*, **2010**.
- [175] A. Krupp, *Vortrag FOR-934 Meeting Sep 09th 2011*, **2011**
- [176] T. Montag, *Dissertation*, **2013**.
- [177] E. Kreiter, *Master Thesis, TU Darmstadt*, **2015**.
- [178] J.-L. Chaumette, M. J. Laufersweiler, J. R. Parquette, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9399-9405.
- [179] S. Fleckenstein, *Bachelor Thesis, TU Darmstadt*, **2017**.
- [180] J. W. Emsley, P. Lesot, D. Merlet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 522-530.
- [181] L. Verdier, P. Sakhaei, M. Zweckstetter, C. Griesinger, *J. Magn. Reson.* **2003**, *163*, 353-359.

-
- [182] M. Reller, S. Wesp, M. R. M. Koos, M. Reggelin, B. Luy, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 13260-13260.
- [183] K. Wolf, *Master Thesis, TU Darmstadt*, **2013**.
- [184] S. B. Corporation, A01N 43/58 (2006.01) ed., USA, **2009**.
- [185] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, **1991**.
- [186] *mein besonderer Dank gilt Dr. Matthias Hempe für die Einweisung und Durchführung der UV-Vernetzung von Polymerfilmen*
- [187] M. Hempe, *Dissertation, TU Darmstadt*, **2016**.
- [188] T. Saegusa, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1972**, 6, 997-1026.
- [189] Y. Jun, P. Nagpal, D. J. Norris, *Advanced materials* **2008**, 20, 606-610.
- [190] D. Pasini, M. Filippini, I. Pianetti, M. Pregnotato, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 971-978.
- [191] S. Wesp, *unpublished results* **2017**.
- [192] G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

Kai Christoph Wolf
Mozartstraße 9
64347 Griesheim

Darmstadt, 03. April 2018

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertationsarbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Kai Wolf, M.Sc.

Kai Christoph Wolf
Mozartstraße 9
64347 Griesheim

Darmstadt, 03. April 2018

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben

Kai Wolf, M.Sc.

Lebenslauf

PERSONLICHE DATEN

Name Kai Christoph Wolf
Adresse Mozartstraße 9
64347 Griesheim
Geburtsdatum 09.02.1988
Geburtsort Groß-Umstadt
Familienstand Verheiratet

BILDUNGSWEG

seit 10|2013 Promotion
TU Darmstadt (Darmstadt, DE)
Arbeitskreis Prof. Dr. Michael Reggelin

10|2011 – 09|2013 Studium „M.Sc. Chemie“
TU Darmstadt (Darmstadt, DE)
Thesis: „*Quervernetzte helikal-chirale Polymere als Enantiomeren-
differenzierende Alignment-Medien*“
Arbeitskreis Prof. Dr. M. Reggelin

10|2011 – 09|2013 Studium „M.Sc. Chemie“
TU Darmstadt (Darmstadt, DE)
Thesis: „*Quervernetzte helikal-chirale Polymere als Enantiomeren-
differenzierende Alignment-Medien*“
Arbeitskreis Prof. Dr. M. Reggelin

10|2008 – 09|2011 Studium „B.Sc. Chemie“
TU Darmstadt (Darmstadt, DE)
Thesis: „*Synthese von 2-substituierten Indolen und deren Einsatz in der
Totalsynthese von Fast Blue*“

09|2000 - 07|2007 Allgemeine Hochschulreife
Max-Planck-Gymnasium, Groß-Umstadt

TÄTIGKEITEN

seit 03|2018 Trainee
Sanofi-Aventis Deutschland GmbH
Frankfurt-Höchst

10|2013 – 12|2017 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
TU Darmstadt (Darmstadt, DE), Arbeitskreis Prof. Dr. Michael Reggelin
Arbeitskreis Prof. Dr. Michael Reggelin

Darmstadt, 03. April 2018

Kai Wolf, M.Sc.
